

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences physiques

PAR

LOUIS BLANCHARD

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude des dérivés bihalogénés symétriques de la Glycérine. — Synthèse du Cyclobutanoloïque. 1-4.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté

Soutenues le

4 | 5

1930, devant la Commission d'Examen

Président. . . . M. FABRY.

Examineurs. { M. LESPIEAU.
 { M^{me} RAMART-LUCAS.

NANCY

IMPRIMERIE VAGNER

1, Rue du Manège, 3

1930

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

le grade de Docteur ès Sciences physiques

PAR

LOUIS BLANCHARD

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Etude des dérivés bihalogénés symétriques de la Glycérine. — Synthèse du Cyclobutanol. 1-4.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

1930, devant la Commission d'Examen

Président..... M. FABRY.

Examineurs. { M. LESPIEAU.
M^{me} RAMART-LUCAS.

NANCY

IMPRIMERIE VAGNER

3, Rue du Manège, 3

1930

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen :

M. C. MAURAIN, Physique du globe.

Doyens honoraires :

MM. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires :

MM. A. JOANNIS, H. LE CHATELIER, H. LEBESGUE, A. FERNBACH, A. LEDUC, E. HÉROUARD.

Professeurs :

MM.		MM.	
Emile PICARD . . .	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	J. DRACH . . .	Application de l'analyse à la géométrie.
G. KENIGS . . .	Mécanique physique et expérimentale.	Charles FABRY . .	Physique.
E. GOURSAT . . .	Calcul différentiel et calcul intégral.	Charles PÉREZ . .	Zoologie.
P. JANET . . .	Electrotechnique générale.	Léon BERTRAND . .	Géologie structurale et géologie appliquée.
F. WALLERANT . .	Minéralogie.	R. LESPIEAU . . .	Théories chimiques.
P. PAINLEVÉ . . .	Mécanique analytique et mécanique céleste.	E. RABAUD . . .	Biologie expérimentale.
G. BERTRAND . . .	Chimie biologique.	P. PORTIER . . .	Physiologie comparée.
M ^{me} P. CURIE . . .	Physique générale et radioactivité.	E. BLAISE . . .	Chimie organique.
M. CAULLERY . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	P.-A. DANGEARD . .	Botanique.
G. URBAIN . . .	Chimie minérale.	Paul MONTEL . . .	Mécanique rationnelle.
Emile BOREL . . .	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	P. WINTREBERT . .	Anatomie et histologie comparées.
L. MARCHIS . . .	Aviation.	O. DUBOSCQ . . .	Biologie maritime.
Jean PERRIN . . .	Chimie physique.	G. JULIA . . .	Mathématiques générales.
Rémy PERRIER . .	Zoologie (Enseignement P. C. N.).	A. MAILHE . . .	Etude des combustibles.
H. ABRAHAM . . .	Physique.	L. LUTAUD . . .	Géographie physique et géologie dynamique.
M. MOLLIARD . . .	Physiologie végétale.	Eugène BLOCH . . .	Physique théorique et physique céleste.
E. CARTAN . . .	Géométrie supérieure.	Henri VILLAT . . .	Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE . . .	Physiologie générale.	Ch. JACOB . . .	Géologie.
E. VESSIOT . . .	Théorie des fonctions et théorie des transformations.	P. PASCAL . . .	Chimie minérale.
A. COTTON . . .	Physique générale.	Léon BRILLOUIN . .	Théories physiques.
		V. AUGER . . .	Chimie appliquée.
		ESCLANGON . . .	Astronomie.

MM.

E. PÉCHARD . . .	Chimie (Enseignement P. C. N.).
M. GUICHARD . .	Chimie minérale.
A. GUILLET . . .	Physique.
G. MAUGUIN . . .	Minéralogie.
L. BLARINGHEM . .	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY . .	Pétrographie.
A. DEREIMS . . .	Géologie.
A. DENJOY . . .	Calcul différentiel et intégral.
H. BÉNARD . . .	Physique (P. C. N.).
E. DARMOIS . . .	Physique.
G. BRUHAT . . .	Physique.
H. MOUTON . . .	Chimie physique.
L. JOLEAUD . . .	Paléontologie.
M. JAVILLIER . . .	Chimie biologique.
A. DUFOUR . . .	Physique (P. C. N.).
F. PICARD . . .	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND .	Botanique (P. C. N.).
A. DEBIERNE . . .	Radioactivité.
M. FRÉCHET . . .	Calculs des probabilités et Physiques mathématiques.

Secrétaire :

M. A. PACAUD.



PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

Dérivés bihalogénés symétriques de la Glycérine

Synthèse du Cyclobutanoloïque. 1-4.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DES

Dérivés bihalogénés symétriques de la Glycérine

SYNTHÈSE DU CYCLOBUTANOLOIQUE. 1-4

INTRODUCTION

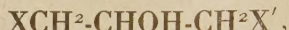
En 1891, au début de son mémoire « Sur quelques dérivés de la glycérine », BIGOT (1) écrivait : « Le sujet des recherches que j'expose ici n'est pas nouveau. J'ai étudié quelques dérivés de l'épichlorhydrine... Il m'est impossible de faire l'historique de tous ses composés : ils ont donné lieu à un trop grand nombre de mémoires. Du reste, après les travaux de MM. BERTHELOT, REBOUL, HENRY et de quelques autres savants, ils sont tombés dans le domaine classique. »

Il semblait donc qu'il ne restait plus rien à glaner dans ce champ des dérivés de la glycérine. Pourtant presque tous les nouveaux corps décrits dans ce travail ont pour origine l'épichlorhydrine, qui se prépare par la chlorhydrine symétrique (2).

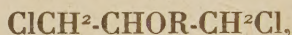
(1) BIGOT. *An. Phys. et Ch.* (6), t. 22, p. 433.

(2) Toute la dichlorhydrine que j'ai employée m'a été fournie, à des prix très avantageux, par l'ancienne Société chimique des Usines du Rhône. Je suis heureux de la remercier de son désintéressement.

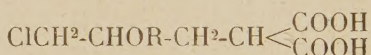
Mon attention fut frappée par le fait suivant. La fonction alcool des halohydrines symétriques,



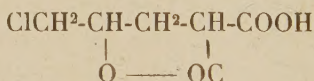
n'avait pas encore été convertie en fonction éther-oxyde. Le blocage de cette fonction présentait cependant un intérêt. En effet, les halohydrines étant très sensibles à l'action des alcalis, qui les changent en dérivés de l'oxyde d'éthylène, il était impossible de les employer pour réagir en milieu alcalin. Par exemple, l'action du malonate d'éthyle sodé sur la dichlorhydrine devait être peu avantageuse. Mais en faisant réagir l'éther-oxyde



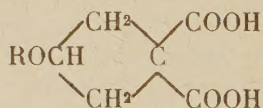
on évite la perturbation apportée par le milieu alcalin et on parvient à isoler l'acide



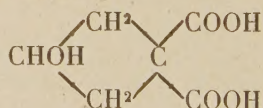
Sans l'existence de la fonction OR, on aurait eu la lactone



Cette condensation avec le malonate des éthers-oxydes dihalogénés devient très intéressante, si on la conduit de manière à faire apparaître le noyau tétraméthylénique. Les acides ainsi obtenus



sont inconnus et, chose surprenante au premier abord, quand on change OR en alcool OH, on arrive à isoler un diacide-alcool

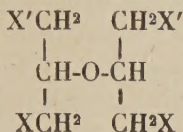


le noyau tétraméthylénique oppose un obstacle à la lactonisation.

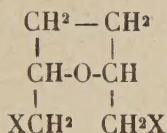
En plus des éthers-oxydes mixtes,



j'ai préparé les éthers-oxydes symétriques,

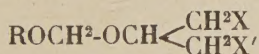


J'avais d'abord fait le projet de les convertir en dérivés du tétrahydrofurfurane;

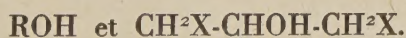


mais les recherches sur les acides-alcools tétraméthyléniques m'ont semblé plus intéressantes et j'ai abandonné la série furfuranique.

Ayant étudié l'addition à l'épichlorhydrine des hydracides HBr et HI et de différents alcools, j'ai eu l'idée d'étendre cette aptitude additionnelle de l'épichlorhydrine à une classe de corps contenant un halogène très mobile, les éthers-oxydes méthyliques halogénés, XCH^2OR . J'ai eu, par ce moyen, des formals mixtes, fonction très peu connue.



Ils semblaient d'abord inutilisables; ils sont au contraire très avantageux pour bloquer une fonction alcool qu'on désire empêcher de réagir et, ensuite, faire réapparaître. En effet, ils se dédoublent très facilement par l'eau légèrement acidulée en leurs alcools constituants,



Un éther-oxyde demande un hydracide concentré pour régénérer un des alcools, et cette condition peut apporter des troubles : par exemple, ouvrir le noyau tétraméthylénique.

Ce travail a été exécuté sous la direction de M. le professeur Lespieau ; il a eu l'extrême obligeance de me prodiguer ses conseils éclairés et ses précieux encouragements. Je lui offre l'hommage de ma profonde reconnaissance. Je me fais aussi un devoir de remercier très chaleureusement M. R. Paul ; il a été pour moi, non pas simplement un préparateur très dévoué, mais un savant collaborateur.

Le présent mémoire est divisé de la façon suivante.

Remarques préliminaires sur la préparation des matières premières.

PREMIÈRE PARTIE. — *Additions aux dérivés de l'oxyde d'éthylène : d'hydracides, d'alcools, d'éthers méthyliques halogénés.*

DEUXIÈME PARTIE. — *Ethers-oxydes mixtes, obtenus par les éthers méthyliques halogénés et par le toluène-sulfonate de méthyle. — Ethers-oxydes symétriques, par le chlorure de sulfuryle.*

TROISIÈME PARTIE. — *Condensation des éthers-oxydes mixtes et des formals mixtes avec le malonate d'éthyle.*

PRÉLIMINAIRES

Les corps décrits dans ce travail ont tous été préparés à l'aide de la dichlorhydrine ou de la dibromhydrine symétriques :

$\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Cl}$ et $\text{BrCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Br}$.

Les nombreuses manipulations effectuées pour obtenir ces deux produits m'ont donné l'occasion d'en améliorer considérablement le rendement.

Dichlorhydrine. — C'est un produit qu'on trouve actuellement dans le commerce. BIGOT, d'après FAUCONNIER (3), fait passer un courant de HCl pendant 60 heures dans 5 kgr. de glycérine chauffée à 125° . Au ballon est adapté un réfrigérant descendant qui permet d'éliminer les eaux chlorhydriques produites par l'éthérification. J'ajoute à la glycérine quelques grammes de SO^4H^2 . Le temps du passage de HCl est réduit à 24 heures, et il ne se forme presque pas de monochlorhydrine.

Dibromhydrine. — CARRÉ (4) fait passer dans la glycérine chauffée à 100° un courant de HBr pendant 6 heures; puis il chauffe de nouveau pendant

(3) BIGOT. *Ann. Phys. et Chim.* (6), t. 22, p. 437.

(4) CARRÉ. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 836.

6 heures à 100° ; il accuse en dibromhydrine un rendement de 55 à 65 %.

Là encore j'ajoute à la glycérine quelques grammes de SO^4H^2 , 2 à 3 %. Quand le ballon n'augmente plus de poids, ce qui a lieu au bout de 6 heures environ pour 200 gr. de glycérine, on distille sans laver.

On obtient la dibromhydrine avec un rendement de 75 %, si on a soin de recueillir à la distillation les eaux d'éthérification, très riches en HBr, et de les neutraliser par CO^3NaH . On y trouve une quantité appréciable de dibromhydrine.

HBr est préparé par action de H^2S sur le brôme. Cette vieille méthode, dans le cas présent, m'a rendu de grands services : elle est très rapide et d'excellent rendement, comme on va le voir. Le flacon à Br est suivi de deux autres, contenant un peu d'une solution de HBr et du phosphore rouge, et d'un tube à boules de verre imprégnées de phosphore. On peut, grâce à ce dispositif, envoyer dans Br un courant très rapide de H^2S . Le brôme entraîné est arrêté par les flacons à phosphore et s'y change en HBr. Le gaz arrive dans la glycérine sans aucune coloration et y est absorbé entièrement. Quand le soufre commence à apparaître dans le flacon à brôme, on arrête le courant de H^2S et on retire du flacon un liquide rougeâtre, constitué par des bromures de soufre. On les laisse en contact avec de l'eau jusqu'à décoloration. On a alors dépôt de soufre et l'eau contient HBr. Par distillation on recueille une solution de HBr à 48 %, qui peut servir à beaucoup d'usages, et en particulier à préparer la chlorobromhydrine par addition de HBr à l'épichlorydrine.

PREMIÈRE PARTIE

ADDITIONS FAITES A L'ÉPICHLORHYDRINE

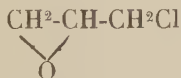
BIGOT (5), au cours de ses travaux, remarque que l'eau s'additionne *instantanément* aux oxydes d'éthylène, si on catalyse la réaction par SO^4H^2 .

J'ai profité de cette observation et je l'ai généralisée. J'ai repris les additions à l'épichlorhydrine des hydracides, HBr et HI , et des alcools CH^3OH , $\text{C}^2\text{H}^5\text{OH}$. En plus, j'ai fait de nouvelles additions : celles d'éthers méthyliques halogénés ROCH^2Cl . D'où trois chapitres.

CHAPITRE PREMIER

Additions de HBr et de HI

REBOUL emploie les hydracides fumants. Cette méthode offrait des inconvénients, si bien que GRIGNARD (6) préfère, pour arriver aux mêmes composés, ajouter à



(5) BIGOT. *An. Phys. et Chim.* (6), t. 22, p. 448.

(6) GRIGNARD. *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 29, p. 944, en note.

le bromure ou l'iode de magnésium en solution concentrée. Après avoir pris connaissance des remarques de Bigot au sujet de l'action catalysante des acides, je me suis demandé si les hydracides, même en solution peu concentrée, ne s'additionneraient pas avec facilité. Les résultats de mes expériences ont été très concluants. Je prends les hydracides HBr , HI , tels qu'on les obtient par distillation de leur solution aqueuse. J'utilise ainsi, comme je l'ai dit dans les préliminaires, les solutions de HBr données par décomposition par l'eau des bromures de soufre.

Dans un flacon on met une molécule d'hydracide, plus un léger excès, de manière à épuiser toute l'épichlorhydrine sans que l'acidité soit disparue : autrement l'eau de la solution s'ajouterait à l'épichlorhydrine. On verse alors une petite portion d'épichlorhydrine et on agite fortement : un fort échauffement apparaît. On laisse refroidir et on ajoute une autre portion d'épichlorhydrine ; on agite et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on ait introduit la molécule d'épichlorhydrine. Le rendement est presque quantitatif. Si on verse l'hydracide sur l'épichlorhydrine, il se forme, en plus du corps cherché, de la monochlorhydrine, l'épichlorhydrine en excès se trouvant en contact avec l'eau, qui s'y additionne : ce qui ne se produit pas quand on verse l'épichlorhydrine dans l'hydracide.

Dans la préparation de la chlorobromhydrine, deux couches apparaissent de bonne heure dans le flacon. On recueille la couche inférieure par décantation. La couche supérieure aqueuse et acide est neutralisée par CO^3NaH : elle laisse déposer une certaine quantité de liquide insoluble qu'on ajoute au premier.

Chlorobromhydrine $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Br}$. — Je l'ai préparée d'abord par PBr^3 et la monochlorhydrine. Le rendement est d'environ 77 %.

La méthode précédente à l'épichlorhydrine a plusieurs avantages.

La monochlorhydrine n'est pas un produit commercial, donc son prix est relativement élevé. La méthode à l'épichlorhydrine demande, il est vrai, de convertir la dichlorhydrine en épichlorhydrine : mais la dichlorhydrine est d'un prix très abordable et est changée en quelques heures en épichlorhydrine. L'addition de HBr est très rapide et le rendement excellent.

La chlorobromhydrine est un peu soluble dans l'eau, 7 % environ : elle est donc difficile à dessécher. Si on désire un produit anhydre, il faut la laisser longtemps en contact avec le chlorure de calcium calciné, la distiller ensuite avec un long Vigreux, et ne recueillir que le cœur de la distillation.

J'ai trouvé, pour la chlorobromhydrine préparée de cette manière, le même point d'ébullition donné par Reboul : 197° sous 760 mm., 92° sous 20 mm.

Chloriodhydrine $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{I}$. — On emploie l'acide HI, de densité 1,7. Eb. 107° sous 19 mm.

Epiméthylène $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH-CH}_3$. — Je n'ai pas

trouvé, dans la littérature chimique, trace de son existence, bien qu'on y rencontre celle de l'épiamyline et de l'épiéthylène. Ces deux corps ont été préparés par REBOUL (7), qui fait agir sur la chloroéthylène la potasse concentrée et chaude. Cette manière de procéder favorise la fixation d'eau sur la fonction oxyde d'éthylène.

Dans un flacon contenant la chlorométhylène, obtenue, comme il sera dit plus loin, par addition de CH_3OH à l'épichlorhydrine, on verse une petite portion de soude à 70 % : on agite à la machine pendant dix minutes. On ajoute une nouvelle portion de soude; on agite de nouveau et ainsi de suite, jusqu'à épuisement de la soude équivalente à la

(7) REBOUL. *Ann. Phys. et Chim.* (3), t. 60, p. 57.

chlorométhylène, plus un léger excès. On neutralise l'excès d'alcali par HCl. Il se produit alors deux couches. La couche aqueuse est épuisée à l'éther, l'épiméthylène étant assez soluble dans l'eau.

Comme dans la préparation de l'épichlorhydrine, on a, à la distillation, un résidu assez abondant.

Liquide incolore, mobile, d'odeur agréable, soluble dans l'eau, bouillant à 113-114°, sous 770 mm.

Densité à 6° = 1,0002. $n_d = 1,41158$.

Réfraction moléculaire : calculée 21,758; trouvée 21.824.

Le mode de préparation de ce corps ne laisse aucun doute sur sa constitution. En outre, l'addition d'hydracides donne la bromométhylène et l'iodométhylène, dont les analyses d'halogènes sont concordantes avec les valeurs calculées.

Bromométhylène. $\text{BrCH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3$. — Préparée par addition de HBr à l'épiméthylène, on opère comme pour obtenir la chlorobromhydrine. Les deux couches n'apparaissent qu'à la neutralisation de l'excès d'acidité par CO_3NaH . A la distillation on recueille une certaine quantité d'épiméthylène.

Liquide un peu huileux, incolore, faiblement odorant, soluble dans l'eau, bouillant à 70° sous 12 mm., à 190° sous 760 mm. en se décomposant :

Densité à 7° = 1.545. $n_d = 1,4832$.

Réfraction moléculaire : calculée 31,60; trouvée 31,39.

Dosage de Br. — Substance = 0 gr. 235; Ag. = 0 gr. 1485.

Br % : trouvé 47,10; calculé pour $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{Br}$ 47,33.

Substance = 0 gr. 234; Ag = 0 gr. 1507.

Br % : trouvé 47,50; calculé 47,33.

Iodométhylène $\text{ICH}_2\text{CHOH}\text{CH}_2\text{OCH}_3$. — Il est essentiel, pour avoir un bon rendement, de ne pas employer HI fumant, qui réagirait sur la fonction éther-oxyde; l'échauffement doit donc être évité le plus possible. On a un rendement presque quantitatif.

Liquide huileux, incolore, d'odeur alliagée, peu soluble dans l'eau, bouillant à 93°-94° sous 11 mm.

Densité à 6° = 1,851. $n_d = 1,5363$.

Réfraction moléculaire : calculée 36,64; trouvée 36,34.

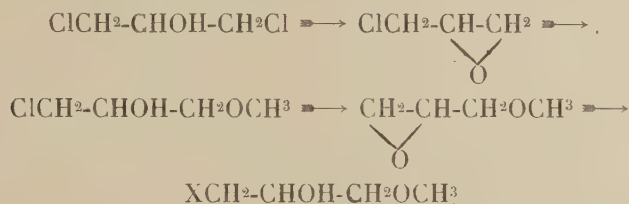
Dosage de I. — Substance = 0 gr. 1757. Ag = 0 gr. 0877.

I % : trouvé 58,68; calculé pour $C_4H_9O_2I$ 58,79.

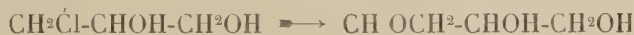
Substance = 0 gr. 1737; Ag = 0,0877.

I % : trouvé 59,35; calculé 58,79.

Ce mode de préparation des méthylines peut sembler un peu long. On part de la dichlorhydrine, qu'on convertit en épichlorhydrine. A cette dernière on ajoute l'alcool méthylique pour avoir la chlorométhylene. Enfin, on ajoute l'hydracide.



En partant de la monochlorhydrine on a seulement deux opérations. Action d'un alcoolate,



Puis action de $PBr^3 \longrightarrow CH_2OCH^2-CHOH-CH_2Br$.

Mais la réaction de l'alcoolate donne des rendements peu satisfaisants, et l'action de PBr^3 est délicate et demande d'être surveillée de très près. Celle de PI^3 m'a donné de mauvais rendements avec la monométhylene.



CHAPITRE II

Addition d'Alcools

REBOUL (8) avait remarqué qu'en ajoutant SO^4H^2 à l'épichlorhydrine, un échauffement considérable se produisait : le liquide devient visqueux « sans dégagement d'acide chlorhydrique, pourvu qu'on ait soin de refroidir. Il se produit sans doute un acide copulé, analogue à l'acide sulfovinique. »

REBOUL avait donc pensé à l'existence des éthers sulfuriques de la monochlorhydrine. Après la lecture de ce mémoire et des remarques de BIGOT sur le même sujet, j'ai songé à catalyser par SO^4H^2 l'action d'un alcool sur l'épichlorhydrine.

Voici ce que je publiais dans le *Bulletin de la Société Chimique* : la note avait été envoyée le 22 juin 1926 (9). « On mélange une molécule d'épichlorhydrine, 92 gr., avec un fort excès d'alcool méthylique, 200 gr., au lieu de 32 gr.; on ajoute lentement au tout 2 à 3 gr. de SO^4H^2 . Souvent l'échauffement produit par l'addition de SO^4H^2 déclanche la réaction : le ballon doit donc être joint rapidement à un réfrigérant ascendant, et en même temps refroidi par un bain d'eau. Quand l'ébullition est calmée, on achève la réaction en chauffant une heure au bain-marie bouil-

(8) REBOUL. *Ann. Phys. et Chim.* (3), t. 60, p. 24.

(9) BLANCHARD. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 39, p. 1264.

lant. Après les traitements habituels et purification par distillation, on obtient un corps incolore, d'odeur méthylque, plus lourd que l'eau. Eb. 173° sous 152 mm. Le rendement est de 88 à 90 %.

Je me contentai de trouver la réfraction moléculaire de ce nouveau corps :

Densité à 15° = 1,184. $n_d = 1,44962$.

Réfraction moléculaire : calculée 28,70 ; trouvée 28,52.

Trois mois plus tard, FOURNEAU et RIBAS (10), qui n'avaient pas eu connaissance de ma note, en publiaient une, datée du 26 septembre, sur le même sujet. Ils trouvèrent, pour la chlorométhylène, 172° comme point d'ébullition et ils en firent l'analyse.

L'étude de l'addition d'alcools à l'épichlorhydrine en présence de SO^4H^2 qu'ils publiaient, était assez complète et m'empêcha de pousser plus loin celle que j'avais commencée.

Mais j'ai voulu me rendre compte de ce que contenait le résidu après séparation de la chlorométhylène. La rectification des têtes étant difficile, on doit y trouver un corps différent de l'épichlorhydrine qui bout à 118° , et de la chlorométhylène qui bout à 172° .

Voici comment j'ai opéré. Les fractions comprises entre 130° et 160° sont soumises à l'action de la potasse. Le produit résultant est distillé. On recueille d'abord un mélange d'épichlorhydrine et d'épiméthylène ; puis le résidu est fractionné avec soin. J'ai isolé un corps bouillant à 153° à la pression normale.

Densité à 15° = 1,075. $n_d = 1,42835$.

J'ai fait l'hypothèse de l'existence du diéther-oxyde méthylque de la monochlorhydrine



On a pour ce corps :

Réfraction moléculaire : calculée 33,42 ; trouvée 33,188.

Cl % : trouvé 25,83 ; calculé pour $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$ 25,63.

Ce corps serait produit de la manière suivante.

(10) FOURNEAU ET RIBAS. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 39, p. 1584.

SO^4H^2 , comme l'ont montré FOURNEAU et RIBAS (11), forme avec l'épichlorhydrine, par addition, le sulfate neutre de monochlorhydrine



sur lequel réagit l'alcool méthylique pour donner la chlorométhylène.



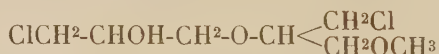
On peut admettre que SO^4H^2 réagit aussi sur l'alcool méthylique en produisant le sulfate acide $\text{SO}^4\text{H-CH}^3$, qui éthérifie la chlorométhylène,



en éther diméthylque, $\text{ClCH}^2\text{-CHOCH}^3\text{-CH}^2\text{OCH}^3$.

On trouve un autre corps dans les queues de distillation. Le liquide, ayant distillé sous 20 mm., entre 120° et 160°, est lavé abondamment à l'eau pour en éliminer la monochlorhydrine, qu'on peut d'ailleurs recueillir vers 130°. La monochlorhydrine a pris naissance par addition d'eau à l'épichlorhydrine. Cette eau est fournie, soit par l'épichlorhydrine ou l'alcool méthylique imparfaitement anhydres, soit par la formation du sulfate acide de méthyle.

Après ce lavage à l'eau, on recueille à 152°-154° sous 20 mm. un liquide huileux, inodore et incolore. Je lui attribue la constitution suivante :



Le sulfate acide $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{SO}^4\text{H}$ qu'a fourni SO^4H^2 en s'additionnant à l'épichlorhydrine, a éthérifié la chlorométhylène $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{OCH}^3$.

Densité à 15° = 1,246. $n_d = 1,47348$.

Réfr. mol. : calculée 49,07; trouvée 48,87.

Dosage du chlore :

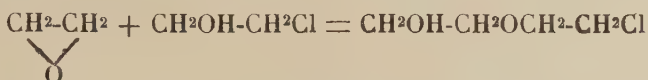
Subst. = 0,2578. Ag = 0,262.

Subst. = 0,2607. Ag = 0,2604.

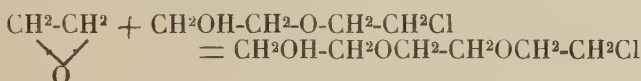
Cl. % : trouvé 32,66-32,82; calculé 32,71.

(11) FOURNEAU ET RIBAS. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 39, p. 1589.

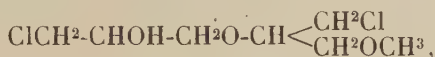
Ces résultats étaient acquis, quand MM. FOURNEAU et RIBAS (12) publièrent une deuxième note sur la condensation des oxydes d'éthylène avec les alcools. L'action de la chlorhydrine du glycol, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$, sur l'oxyde d'éthylène en présence de SO_4H_2 leur a fourni, entre autres corps, la chlorhydrine triéthylénique $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$. Une première condensation aurait produit le composé prévu



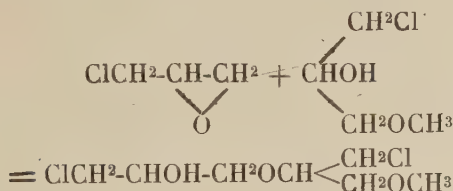
Cette chlorhydrine diéthylénique se serait ajoutée à une deuxième molécule d'oxyde d'éthylène.



La formation du composé décrit ci-dessus,



peut s'expliquer, d'après FOURNEAU et RIBAS, par l'addition de la chlorométhylène à l'épichlorhydrine



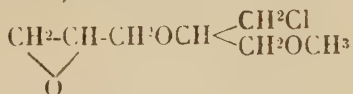
Il me semble qu'on peut aussi admettre l'intermédiaire catalytique d'un sulfate.

L'oxyde de chlorométhylène et de monochlorhydrine est agité avec une solution de soude : il se fait un dépôt de NaCl . Après une première rectification,

(12) FOURNEAU et RIBAS. *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 41, p. 1046.

on abandonne pendant quelques jours le liquide obtenu en tête de la distillation avec de la soude solide en poudre. Le point d'ébullition de l'oxyde de chlorométhylène et de monochlorhydrine est abaissé de 30° environ : l'éther-oxyde était huileux et inodore ; le nouveau liquide est assez mobile et odorant, d'ébullition 123°-125° sous 17 mm.

La réfraction moléculaire permet l'hypothèse de l'oxyde d'éthylène,



$$D^{14}_D = 1,196. \quad n_D = 1,46261.$$

Réfr. mol. : calculée 42,12; trouvée 41,53.

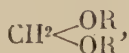
La quantité de substance dont je disposais étant faible, je n'ai pu séparer complètement cet oxyde d'éthylène de l'éther-oxyde : les dosages en chlore sont en conséquence trop forts.

NOTA. — Pour effectuer les additions d'alcool à l'épichlorhydrine il faut employer, afin d'avoir un bon rendement, des corps parfaitement anhydres. Sans cette précaution, l'eau s'ajoute à l'épichlorhydrine et donne de la monochlorhydrine. Pour dessécher l'épichlorhydrine, on ne peut pas employer le chlorure de calcium qui s'y combine. Le sulfate de soude, même calciné au moment de l'emploi, réussit difficilement à lui enlever les traces d'eau. On y arrive par des distillations répétées de l'épichlorhydrine : les têtes qui passent troubles, sont recueillies sur SO^4Na^2 bien sec. Quand le liquide passe clair, on le sépare des têtes : on le dessèche par SO^4Na^2 , puis on distille de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'au premier jet le liquide soit limpide.

CHAPITRE III

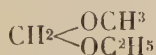
Addition d'éthers méthyliques halogénés ROCH^2X Formals mixtes

Les formals mixtes connus jusqu'à ce jour



sont peu nombreux, et même BÉHAL et VALEUR, dans leur *Traité de Chimie organique*, contestent leur existence ; elle est, disent-ils, problématique. « En tout cas, ils se scindent, sous l'influence de la distillation fractionnée, en deux molécules d'acétals symétriques. » Les formals mixtes que j'ai obtenus sont, au contraire, très stables à la distillation.

Je n'ai trouvé trace, dans la littérature chimique, que d'un seul formal mixte aliphatique,



HENRY et DE SONAY (13) l'ont préparé par action du méthylate de sodium sur $\text{CH}^3\text{OCH}^2\text{Cl}$.

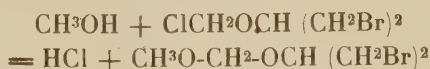
La méthode au composé sodé ne pouvait être appliquée aux dérivés de l'alcool isopropylique, comme $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Cl}$, l'alcoolate réagissant comme NaOH et changeant l'alcool halogéné en oxyde d'éthylène.

(13) HENRY et DE SONAY. *Chem. Zentral.*, 1908 I, p. 2014.

J'ai d'abord essayé la réaction de l'alcool méthylique sur l'éther

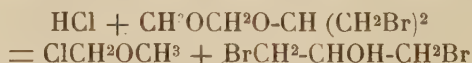


Dans un ballon contenant CH_3OH bouillant, on fait tomber peu à peu cet éther chlorométhylque. De bonne heure HCl dégage



En même temps est entraîné un corps d'odeur piquante, insoluble dans l'eau.

Quand tout dégagement gazeux a cessé, on distille dans le vide. Presque tout le contenu du ballon passe entre 90° et 95° sous 17 mm. Le résidu contient l'éther chlorométhylque, bouillant plus haut : 113° sous 10 mm. Après purification, le liquide bout à 95° - 97° sous 12 mm. Sa densité est 2,075, sa réfraction 33,18. Ce sont les constantes de la dibromhydrine. HCl a coupé à chaud le formal mixte qui a pu se former.



Le corps entraîné par les vapeurs de HCl est bien $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$: odeur piquante, formation de formol au contact de l'eau.

J'ai alors essayé une autre méthode : l'addition d'un éther méthylique halogéné, $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$, à un dérivé d'oxyde d'éthylène, comme l'épichlorhydrine; la formation de formal mixte est cette fois presque quantitative, si on catalyse la réaction. J'emploie une trace de HgCl_2 . J'ai été amené à ajouter un éther-oxyde méthylique halogéné à l'épichlorhydrine, par les expériences suivantes :

SOMMELET (14) voulant obtenir l'alcool tertiaire



(14) SOMMELET. *An. Phys. et Ch.* (8), t. 9, p. 532 et suiv.

avait pensé à condenser la cétone $R\cdot CO\cdot R'$ avec le dérivé magnésien de l'éther-oxyde chlorométhylque $ClCH^2OC^2H^5$. Mais le magnésium ne se combine pas à cet éther. Il eut alors l'idée de faire réagir le magnésium activé par une trace de $HgCl^2$ sur le mélange de la cétone et de l'éther $ClCH^2OC^2H^5$; une vive réaction se déclara et Mg disparut peu à peu. Il attribua son déclanchement à l'apparition d'amalgame de magnésium.

Pour avoir le composé



qui se formerait par action de $ClCH^2\cdot CHO\cdot H\cdot CH^2Cl$ sur le dérivé magnésien de $ClCH^2OCH^3$, s'il existait, j'ai opéré comme SOMMELET.

Dans une première expérience, j'ai mis 1/5 d'atome de Mg dans 50 cm^3 d'éther anhydre, une trace de $HgCl^2$, puis 1/5 de molécule de $ClCH^2OCH^3$. Il ne se produisit pas d'attaque. J'ajoutai ensuite une petite portion de dichlorhydrine. La réaction se déclancha; je l'entretins en ajoutant peu à peu le reste du 1/5 de molécule.

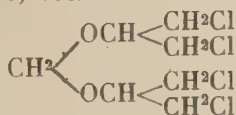
Après lavage, séchage et départ de l'éther, il resta dans le ballon un liquide qui à froid cristallisa. Il est impossible que ce solide soit le corps prévu,



Après purification par cristallisation dans l'alcool bouillant, je lui trouvai comme point de fusion 51° . Ce solide est identique au formal symétrique prenant naissance par addition faite à chaud de l'éther



à l'épichlorhydrine, soit :



Dans une seconde expérience, j'ai mis le magnésium et HgCl^2 dans la dichlorhydrine étendue de toluène. On n'a pas d'attaque. Mais elle devient très vive quand on ajoute une petite portion de



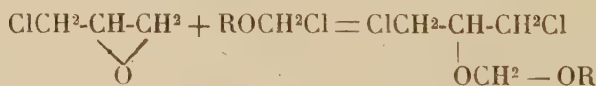
On la modère par un bain d'eau froide. A la rectification, j'obtiens un corps bouillant à 80° sous 11 mm. et un résidu cristallisant et constitué par le formal symétrique de la dichlorhydrine, comme dans la première expérience. Le corps bouillant à 80° est le formal mixte



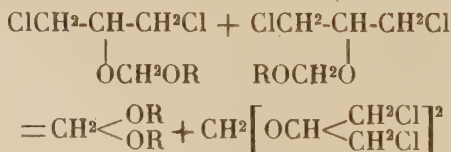
comme je l'ai trouvé plus tard.

J'ai alors pensé, d'après SOMMELET, que l'amalgame de magnésium convertissait la dichlorhydrine en épichlorhydrine, à laquelle s'ajoutait l'éther chlorométhylque, et j'ai alors opéré comme il suit.

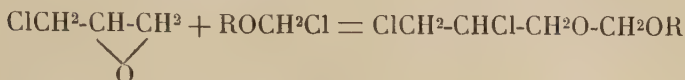
Dans l'épichlorhydrine catalysée par HgCl^2 et refroidie par un bain de glace, on verse peu à peu l'éther chloré de manière à ne pas faire monter au-dessus de 40° - 45° le thermomètre plongé dans le liquide. On abandonne le ballon à la température du laboratoire pendant une dizaine d'heures et, sans laver, on distille dans le vide. On recueille un formal mixte, produit de la manière suivante :



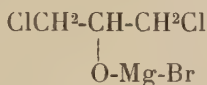
Si on effectue l'addition sans refroidir, le rendement est abaissé par l'apparition de formals symétriques décrits plus loin.



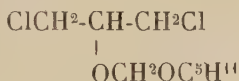
Je me suis demandé si l'addition ne se faisait pas de la façon suivante :



Pour élucider cette question, j'opère comme il suit. Dans la combinaison magnésienne $\text{C}^2\text{H}^5\text{MgBr}$ je fais tomber avec précaution une molécule de dichlorhydrine. Sans aucun doute, le composé suivant a pris naissance :



La réaction terminée, je verse sur ce nouveau magnésium $\text{ClCH}^2\text{OC}^5\text{H}^{11}$. Après les traitements habituels, je rectifie. J'isole un liquide d'ébullition $133^\circ\text{-}135^\circ$ sous 19 mm. C'est le formal mixte



Densité = 1,09. $n_d = 1,4506$.

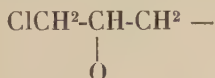
Réfr. mol. : calculée 56,36; trouvée 56,55.

Dosage de Cl : Subst. = 0,264. Ag = 0,247.

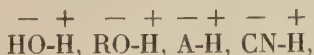
Cl % : calculé 31; trouvé 30,75.

Il n'y a donc aucun doute à avoir sur la constitution de ce formal. Or, le formal mixte préparé par addition de $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH}^2\text{Cl}$ à l'épichlorhydrine a le même point d'ébullition et la même densité. L'addition se fait donc bien de manière à avoir l'halogène de l'éther méthylique à l'extrémité de la chaîne.

D'ailleurs, il semble bien certain que l'ouverture de la chaîne oxyde-d'éthylène se fait ainsi :



et que dans les composés à deux ions, comme

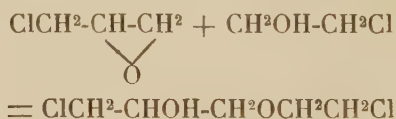


l'élément électropositif s'accôle à l'oxygène et le reste, électronégatif, se place au bout de la chaîne.

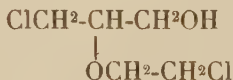
De tous ceux qui ont étudié ces genres d'addition, aucun n'a parlé de formation de deux isomères. REBOUL (15), qui le premier a ajouté les hydracides à l'épichlorhydrine, n'a pas constaté leur présence. En effet, HCl pourrait donner avec l'épibromhydrine, soit $\text{BrCH}^2\text{-CHCl-CH}^2\text{OH}$, soit $\text{BrCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Cl}$, soit les deux. Le traitement par KOH fournirait, avec le premier corps, du chlorure de potassium, avec le second, du bromure. « Or, dit REBOUL, l'expérience apprend qu'il n'en est point ainsi : c'est toujours du bromure de potassium et du glycide chlorhydrique qui sont mis en liberté. »

FOURNEAU et RIBAS, qui ont longuement étudié l'addition d'alcools primaires à l'épichlorhydrine, ne parlent pas d'isomères.

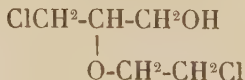
De plus, en additionnant à l'épichlorhydrine la chlorhydrine du glycol (16), ils obtiennent



et non pas l'isomère



En effet, le produit résultant de cette addition donne à froid, quand on le traite par KOH, un précipité de KCl et ne présente plus la réaction des alcools primaires, propriété que n'aurait pas l'isomère



(15) REBOUL. *An. Phys. Chim.* (3), t. 60, p. 33.

(16) FOURNEAU et RIBAS. *Bull. Soc. Ch.* (4), t. 41, p. 1053.

M. LESPIEAU (17), additionnant HCN à l'épichlorhydrine et à l'épibromhydrine, a eu sans aucun doute le composé $\text{XCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{-CN}$. Car, le corps résultant de cette addition, traité par un composé halogéné du phosphore, PX^3 , donne



le même corps venu de l'action des halogènes sur le cyanure d'allyle, dont la constitution est certainement



Pour préparer les formals mixtes, j'aurais pu employer la méthode donnée plus haut : action d'un composé magnésien sur l'alcool, puis action d'un éther chloré méthylique. Il est évident que l'addition à un oxyde d'éthylène d'un éther chloré est plus rapide. Elle est aussi d'un meilleur rendement, puisque bien conduite elle ne donne pas de formal symétrique.

Le seul inconvénient de la méthode par addition est de ne pouvoir fournir les formals de la forme



l'halogène X de l'éther méthylique XCH^2OR donnant toujours le formal



par addition à



FORMALS MIXTES

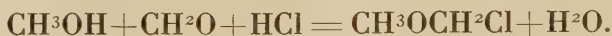
La purification de ces formals est délicate. En effet, il est difficile, du moins pour les premiers termes, d'obtenir un éther méthylique halogéné pur.



bout à 60° et son alcool, CH^3OH , à 65° . L'alcool

(17) LESPIEAU. *Bull. Soc. Ch.* (3), t. 33, p. 463.

méthylique se dissout en partie dans l'eau apparue dans la réaction,

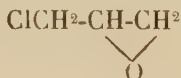


Mais une autre partie peut rester mélangée à l'éther chloré; on ne peut l'éliminer par lavage, l'éther chloré étant décomposé par l'eau.

Donc quand on ajoute, par exemple, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$, à l'épichlorhydrine, l'alcool qui se trouve dans l'éther chloré s'y ajoute lui aussi, de sorte qu'on a un mélange de $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$, ébullition à 80° sous 11 mm., et de $\text{ClCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OCH}_3$, ébullition à 188° .

Les formals étant stables en liqueur alcaline il suffit, pour les isoler du mélange, de soumettre le liquide obtenu par une première rectification à l'action d'une liqueur de soude; les composés possédant le groupe $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ sont convertis en dérivés de l'oxyde d'éthylène, dont le point d'ébullition est notablement plus bas que celui des formals.

FORMALS MIXTES PRÉPARÉS PAR ADDITION A



I. FORMALS DICHLORES

Méthyl-dichloro-1-3-isopropylformal



Par $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$.

Liquide incolore, d'odeur méthylique.

Eb. = $80^\circ\text{-}81^\circ$ sous 11 mm.

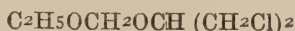
Densité à 18° = 1,237. n_d = 1,45412.

Réfr. mol. : calculée 38,31; trouvée 37,88.

Dosage du chlore : Subst. = 0,2053; Ag = 0,2552.

Cl % : calculé 41,04; trouvé 40,85.

Ethyl-dichloro-1-3-isopropylformal



Par $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$.

Liquide incolore, d'odeur éthylique.

Ebull. $90^\circ\text{--}91^\circ$ sous 12 mm.

On l'obtient pur en prenant les précautions indiquées précédemment.

Densité à $17^\circ = 1,182$. $n_d = 1,44912$.

Réfr. mol. : calculée 42,93; trouvée 42,44.

Dosage du chlore : Subst. = 0,1727; Ag = 0,1964.

Cl % : calculé 37,96; trouvé 37,38.

Amyl-dichloro-1-3-isopropylformal



Par $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{Cl}$.

Liquide incolore, d'odeur amylique.

Ebull. $133^\circ\text{--}135^\circ$ sous 19 mm.

Densité à $18^\circ = 1,09$. $n_d = 1,4506$.

Réfr. mol. : calculée, 56,36; trouvée 56,55.

Dosage du chlore : Subst. = 0,264; Ag = 0,247.

Cl % : calculé 31; trouvé 30,75.

L'éther chloré, $\text{ClCH}_2\text{OC}^5\text{H}^{11}$ est celui qu'on prépare avec le meilleur rendement. En effet, l'éther $\text{ClCH}_2\text{OCH}^3$, d'ébullition 60° , et l'éther $\text{ClCH}_2\text{OC}^2\text{H}^5$, d'ébullition 80° , sont difficiles à obtenir purs, leur alcool, qu'on retrouve toujours en partie inattaqué, ayant un point d'ébullition trop voisin de celui de ces éthers.

L'éther amylique, $\text{ClCH}_2\text{OC}^5\text{H}^{11}$, au contraire, bout vers 150° , environ 20° plus haut que l'alcool amylique; la séparation de ces deux corps est donc possible. En outre, en le distillant dans le vide, on le soustrait à l'action d'une trop haute température qui tend à décomposer les éthers chloro-méthyliques.

En opérant de la façon suivante, j'ai eu des rendements en éther amylique de 87 %.

D'après les indications de WEDEKIND (18), je

(18) WEDEKIND. *D. Ch. G.*, t. 36, p. 1383.

sature de HCl bien sec une molécule d'alcool amylique, 85 gr., en envoyant le courant de HCl assez lentement et en refroidissant à l'aide d'un bain d'eau abondant. La saturation effectuée, j'ajoute au liquide 40 gr. de trioxyméthylène et je continue à faire passer HCl, toujours lentement. Quand la poudre blanche est disparue, je recueille la couche supérieure par décantation. Je la sèche d'abord par SO^4Na^2 , nouvellement calciné, puis par P^2O^5 . Le liquide est alors soumis à un vide faible, sans chauffer, pour en faire sortir HCl dissous, puis distillé sous 18 mm., en chauffant légèrement. On recueille presque tout le liquide entre 50° et 55° .

II. FORMALS CHLOROBROMES

Ethyl-chlorobromo-1-3-isopropylformal



Par $\text{C}^2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Br}$.

Cet éther brométhylique n'a pas été préparé jusqu'ici : son point d'ébullition est de 107° (19).

Ebull. 110° - 112° sous 20 mm.

Densité à $22^\circ = 1,409$. $n_d = 1,46954$.

Réfr. mol. : calculée 45,82; trouvée 45,81.

Dosage des halogènes exprimés en chlore :

Subst. = 0,2034. Ag = 0,1910.

Cl % : calculé 30,67; trouvé 30,83.

Amyl-chlorobromo-1-3-isopropylformal



Par $\text{C}^5\text{H}_{11}\text{OCH}_2\text{Br}$.

Ebull. 142° - 144° sous 20 mm.

Densité à $13^\circ = 1,277$. $n_d = 1,46856$

Réfr. mol. : calculée 59,68; trouvée 59,52.

Dosage des halogènes en Cl :

Subst. = 0,162. Ag = 0,1302.

Cl % : calculé 25,96; trouvé 26,41.

(19) Il est préférable, pour avoir cet éther bromé de traiter, comme l'a fait M. Hamonet, l'éther chloré $\text{C}^2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$ par un courant de HBr. On évite ainsi le gaspillage de cet acide.

III. FORMALS CHLOROIODES

Ethyl-chloroïdo-1-3-isopropylformal



Par $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{I}$ (20).

Ebull. $124^\circ\text{--}125^\circ$ sous 18 mm.

Densité à $18^\circ = 1,6528$. $n_d = 1,50882$.

Réfr. mol. : calculée 50,86; trouvée 50,28.

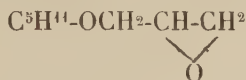
Dosage des halogènes en Cl :

Subst. = 0,2642. Ag = 0,1096.

Cl % : calculé 12,74; trouvé 13,60.

Liquide coloré en rose, peu stable, se décomposant à la distillation en formal symétrique.

FORMAL MIXTE PRÉPARÉ PAR ADDITION A L'ÉPIAMYLINE



Méthyl-chloroamyloxy-1-3-isopropylformal



Par $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$.

Ebull. 118° sous 12 mm.

Densité à $15^\circ = 1,01$. $n_d = 1,43587$.

Réfr. mol. : calculée 58,17; trouvée 58,10.

Dosage de Cl : Subst. = 0,1912. Ag = 0,0894.

Cl % : calculé 15,81; trouvé 15,36.

FORMALS SYMÉTRIQUES

Les formals symétriques des dérivés de l'alcool isopropylique, $\text{XCH}_2\text{--CHOH--CH}_2\text{X}$, ont été préparés par STAPPERS (21). Il fait réagir HCl gazeux sur un

(20) Ce corps était inconnu. Il se prépare par action de IH gazeux sur $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$. Ebull. 70° sous 70 mm.

(21) STAPPERS. *Chem. Centr.*, 1905, I, p. 921-922.

mélange d'alcool et de formol; le composé résultant est ensuite soumis à l'action de la chaleur.

Dans le premier temps de la réaction, il s'est produit l'éther méthylique halogéné ClCH_2OR . La chaleur en présence de l'eau a converti l'éther halogéné en formal symétrique.



La préparation d'un formal symétrique est plus pratique, si on chauffe l'alcool avec le formol, pris sous forme de trioxyméthylène, en présence de FeCl_3 anhydre (22). On a une déshydratation :

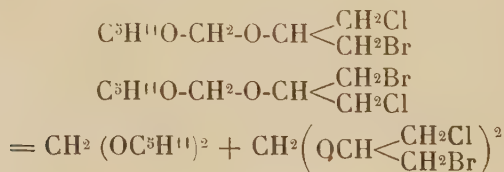


Il se forme encore un formal symétrique quand on soumet un formal mixte à l'action de la chaleur.

Deux centimètres cubes du formal mixte



sont chauffés à 170° pendant une heure. On distille ensuite le liquide sous 20 mm. : on recueille 1 cm^3 de liquide entre 90° et 130° ; c'est le formal symétrique amylique; le thermomètre monte ensuite rapidement jusqu'à 160° . On arrête alors la distillation. Le résidu se prend en masse au refroidissement. On le purifie par l'alcool bouillant et on obtient des cristaux en aiguilles, ayant comme point de fusion 54° . C'est le formal symétrique de la chlorobromhydrine. La chaleur a donc effectué la décomposition suivante :



Donc si, en ajoutant à l'épichlorhydrine un éther méthylique halogéné, on laisse se produire l'échauffement qui est considérable (température observée : 160°), on obtient un formal symétrique avec un rendement presque quantitatif : la chaleur convertit le formal mixte au fur et à mesure de son apparition en formal symétrique.

Ce même formal prend aussi naissance quand on met en présence l'un de l'autre un éther chlorométhylique et l'alcool correspondant :



Un formal symétrique étant sensible à l'action de HCl, la réaction ci-dessus tend à être réversible : on favorisera donc la formation du formal en éliminant HCl.

FAVRE (23) arrive à ce résultat par la chaleur.

Mais on l'obtient aussi à la température ordinaire : la réaction est alors très lente, HCl ne s'éliminant que peu à peu.

Un mélange de dichlorhydrine et de son éther chlorométhylique est abandonné à la température du laboratoire dans un flacon bouché pour empêcher l'action de l'humidité sur cet éther. On agite de temps en temps en débouchant le flacon : un abondant dégagement de HCl se manifeste. Au bout de quelques semaines il s'atténue, puis, enfin, devient nul. Après six ou sept semaines de contact, presque tout le liquide du flacon est converti en cristaux de formal de la dichlorhydrine.

On peut encore éliminer HCl par un hydrate peu soluble dans l'eau, donc réagissant doucement. Au même mélange de dichlorhydrine et de son éther chlorométhylique on ajoute une forte quantité d'eau, puis une petite portion d'hydrate de Mg. L'hydrate disparaît au bout de peu de temps. On en ajoute de nouveau une petite portion et ainsi de suite, jusqu'à

(23) FAVRE. *Bull. Soc. Ch.* (3), t. II, p. 880.

ce que l'hydrate reste inattaqué. On abandonne alors le tout pendant vingt-quatre heures. Ensuite on jette tout le liquide sur un filtre. Quand l'eau a disparu, le produit insoluble resté sur le filtre se prend en cristaux du formal de la dichlorhydrine. La base magnésie a donc accéléré notablement la formation de ce formal.

Mais si on fait réagir une base soluble, comme NaOH, sur le même mélange, on n'obtient pas de formal; on a de l'épichlorhydrine. La soude attaque d'abord la dichlorhydrine. Un excès de soude décomposerait ensuite l'éther chlorométhylque avec apparition de dichlorhydrine, qui serait changée en épichlorhydrine.

On voit donc que toutes les fois qu'un alcool se trouvera en présence de son éther méthylque halogéné, il se formera un formal symétrique.

Voici ceux que j'ai rencontrés. On les purifie facilement par cristallisation dans l'alcool bouillant étendu.

Formal de la dichlorhydrine



Aiguilles blanches. Fusion 51°.

Dosage de Cl : Subst. = 0,2067; Ag = 0,3286.

Cl % : calculé 52,59; trouvé 52,29.

Formal de la chlorobromhydrine



Aiguilles blanches. Fusion 54°-55°.

Dosage des halogènes en Cl : Subst. = 0,1478; Ag = 0,1768.

Cl % : calculé 39,58; trouvé 39,31.

Formal de la chloroiodhydrine



Aiguilles légèrement roses. Fusion 60°.

Dosage des halogènes en Cl : Subst. = 0,2298; Ag = 0,1121.

Cl % : calculé 15,67; trouvé 16,01.

Formal de la dibromhydrine

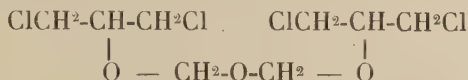


Aiguilles blanches. Fusion 68°-69°.

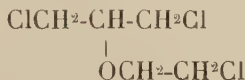
Dosage de Br : Subst. = 0,1721; Ag = 0,1658.

Br % : calculé 71,42; trouvé 71,29.

Ether-oxyde de méthoxy-2-dichloro-1-3-isopropane



J'ai fait réagir l'éther dichloré $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{Cl}$ sur l'épichlorhydrine, espérant obtenir

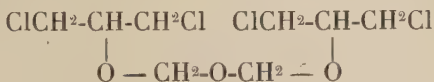


Même en présence de HgCl_2 , l'échauffement est nul. A la distillation on recueille, vers 120°, un mélange d'épichlorhydrine, ébullition 118°, et d'éther dichloré, ébullition 105°.

Mais si on chauffe ce mélange à 100°, une vive réaction se déclare, qui se continue d'elle-même, après qu'on a enlevé la source de chaleur. A la distillation, presque tout passe entre 190° et 200° sous 15 mm.

Le liquide rectifié bout, sous la même pression, à 189°-192°.

Le dosage du chlore montre qu'on a bien un éther analogue à ceux de DESCUDÉ (24), $\text{ROCH}_2\text{-O-CH}_2\text{OR}$, soit ici



(24) DESCUDÉ. *C. R.*, t. 138, p. 1704.

Dosage de Cl : Subst. = 0,3257; Ag = 0,4707.

Subst. = 0,3153; Ag = 0,4525

Cl % : calculé 47,33; trouvé 47,49-47,16.

L'éther méthylique dichloré a donc ses deux chlores également mobiles et une molécule de ce corps s'additionne à deux molécules d'épichlorhydrine.



DEUXIÈME PARTIE

Ethers-oxydes de l'alcool isopropylique dihalogéné-1-3, $\text{XCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{X}'$, et du propane-diol-1-2 monohalogéné, $\text{CH}^2\text{OH-CHOH-CH}^2\text{X}$.

Le premier de ces éthers,



a été obtenu par REBOUL et LOURENÇO (25), en chauffant à 200° , en tube scellé, l'épichlorhydrine et $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$.

Plusieurs autres ont été signalés par PAAL (26). Leur existence semble être contestée. PAAL applique la méthode de REBOUL et LOURENÇO.

HESS et FICK (27) chauffent la dichlorhydrine avec CH^3I en présence de Ag^2O , pour arriver à l'éther



Les éthers-oxydes de la monohalohydrine de la glycérine sont inconnus.

J'ai préparé ces éthers mixtes et surtout ceux des dihalohydrines par trois méthodes différentes et, en plus, les éthers-oxydes symétriques des dihalohydrines: d'où deux sections dans cette deuxième partie.

(25) REBOUL et LOURENÇO. *Liebig. An.*, t. 119, p. 238.

(26) PAAL. *D. Ch. G.*, t. 21, p. 2971 et seq.

(27) HESS et FICK. *D. Ch. G.*, t. 48, p. 1986 et seq.

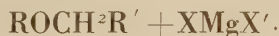
PREMIÈRE SECTION

Ethers-oxydes dissymétriques

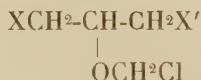
CHAPITRE PREMIER

Alcoylation par les éthers-méthyliques halogénés

C'est la méthode donnée par HAMONET. Sur un éther de la forme ROCH^2X , on fait réagir un composé organo-magnésien $\text{R}'\text{MgX}'$. On obtient



On aurait pu craindre que les halogènes X et X' des composés



décrits plus loin fussent enlevés par Mg. Il n'en est rien, alors même que X ou X' est de l'iode et bien que l'éther-oxyde méthylique soit simplement chloré. Le chlore du groupement OCH^2Cl est extrêmement mobile et il est inutile de prendre des composés bromés ou iodés.

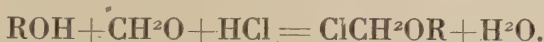
ARTICLE PREMIER

Ethers-oxydes halogénés

Comme l'indique HENRY (28), dans l'alcool choisi, tenant en suspension un excès de trioxyméthylène et

(28) HENRY. *D. Chem. Ges.*, t. 26, réf. 933.

refroidi par un bain d'eau, on fait passer un courant de HCl gazeux bien desséché, jusqu'à disparition de la poudre blanche. Il se fait deux couches. Après un repos de plusieurs heures dans une ampoule à décanter, on soutire la couche insoluble et on la dessèche soigneusement par l'anhydride phosphorique. La réaction suivante a eu lieu



Quand on a recueilli par distillation l'éther chlorométhylque, il reste dans le ballon un résidu de formal symétrique $\text{CH}^2(\text{OR})^2$.

La présence de ce formal est expliquée, comme je l'ai montré dans la première partie, par le contact de l'alcool avec son éther chlorométhylque.

Mais le formal symétrique doit aussi se former pendant le début de la distillation du liquide, produit brut de la réaction. Cette formation serait due à l'action de la chaleur sur le mélange $\text{ROH} + \text{ClCH}^2\text{OR}$. L'eau peut aussi décomposer l'éther chlorométhylque,



Mais après un contact prolongé avec P^2O^5 , le liquide est très limpide et ne semble pas contenir de traces d'humidité.

J'ai remarqué, en effet, les phénomènes suivants.

L'appareil à vide fonctionnant, on chauffe légèrement pour faire partir HCl dissous dans le liquide. Quand la pression est devenue fixe, on chauffe plus fort pour faire distiller le liquide : mais immédiatement la pression augmente. Si on diminue le feu, le vide se rétablit. Il y a donc départ d'un gaz, produit par la chaleur. Il semble qu'il apparait HCl, comme dans l'expérience de FAVRE, par action de l'éther chloré sur l'alcool non entré en réaction. On a d'ailleurs un rendement en éther chloré bien meilleur, si on prend pour distiller un ballon à col court

permettant de faire passer l'alcool en excès sans trop chauffer.

Je n'ai jamais pu éviter la formation du formal symétrique, même en mettant un excès de CH^2O , qui aurait dû empêcher la présence d'alcool libre en face de l'éther chlorométhylque.

J'ai eu des rendements en éther méthylque halogéné de l'ordre de 65 à 70 %. Mais comme on peut récupérer l'alcool par ébullition du formal symétrique avec de l'eau acidulée, ces rendements sont fortement améliorés.

Décomposition par l'eau des éthers méthylques chlorés

Tous les chimistes admettent que la réaction de l'eau sur ces éthers est la suivante :



Mais cette réaction ne s'arrête pas là, du moins avec les éthers chlorés d'alcools, comme la dichlorhydrine, la dibromhydrine. En voici la preuve.

J'abandonne pendant plusieurs jours, dans une grande quantité d'eau, l'éther $\text{ClCH}^2\text{OCH}(\text{CH}^2\text{Br})^2$. Peu à peu apparaît un corps cristallisé et dans l'eau on trouve HCl et le formal dibromé.

Les expériences relatées dans la première partie, à l'étude des formals symétriques, donnent la raison de la formation de ce formal.

L'alcool libéré de son éther chlorométhylque se trouve en présence de cet éther non encore décomposé et se change rapidement en formal, HCl étant éliminé par l'eau.

La présence de ce formal symétrique n'a pu être jusqu'alors constatée, probablement parce que les points d'ébullition des alcools inférieurs employés, de leur éther chloré et de leur formal symétrique, sont assez voisins. En effet, ils ont les constantes suivantes :

CH_3OH -Eb. 66°	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ -Eb. 60°	$\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ -Eb. 45°
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Eb. 78°	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{Cl}$ -Eb. 79°	$\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Eb. 87°
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ -Eb. 97°	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_2\text{Cl}$ -Eb. 112°	$\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ -Eb. 137°

On peut aussi admettre que le formal symétrique ne se forme pas, parce que son alcool, soluble dans l'eau, est ainsi soustrait à l'action de l'éther méthylique chloré correspondant.

Voici les éthers méthyliques que j'ai préparés :

Chlorométhoxy-2-dichloro-1-3-propane $\text{ClCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Liquide incolore, un peu sirupeux, fumant à l'air.

Ebull. $95^\circ\text{--}96^\circ$ sous 17 mm.

Densité à $15^\circ = 1,391$. $n_d = 1,48335$.

Réf. mol. : calculée 36,9; trouvée 36,5.

Pour faire le dosage du chlore du groupe OCH_2Cl , je décompose par l'eau l'éther et je dose par NaOH HCl mis en liberté.

Pour avoir une complète décomposition, je chauffe une heure l'éther avec un grand excès d'eau à 100° en tube scellé.

Subst. = 1,0777; $\text{Ag} = 0,6338$.

$\text{Cl} \%$: calculé 20; trouvé 19,32.

Le résidu purifié par cristallisation fond à 51° . C'est le formal symétrique de Stappers.

Bromométhoxy-2-dichloro-1-3-propane $\text{BrCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Je prépare ce corps en envoyant un courant de HBr dans le corps précédent, non distillé, mais bien sec. HBr déplace HCl du groupe ClCH_2O . Le rendement en composé bromé est excellent.

Liquide incolore, fumant.

Ebull. $108^\circ\text{--}110^\circ$ sous 18 mm.

Densité à $18^\circ = 1,647$. $n_d = 1,5102$.

Réf. mol. : calculée 39,81; trouvée 40,18.

Dosage de Br : Subst. = 0,3553; $\text{Ag} = 0,1712$.

$\text{Br} \%$: calculé 36,03; trouvé 35,68.

Iodométhoxy-2-dichloro-1-3-propane $\text{ICH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})_2$

Préparé en envoyant un courant de HI dans l'éther méthylique chloré correspondant. Très bon rendement.

Liquide fumant coloré en rose.

Ebull. $126^\circ\text{--}127^\circ$ sous 18 mm.

Densité à $18^\circ = 1,939$. $n_d = 1,56384$.

Réf. mol. : calculée 44,85; trouvée 45,11.

Dosage de I du groupe OCH_2I : Subst. = 0,3869; $\text{Ag} = 0,1539$.

$\text{I} \%$: calculé 47,21; trouvé 46,78.

Chlorométhoxy-2-chlorobromo-1-3-propane



Ebull. 108°-110° sous 20 mm.

Densité à 22° = 1,665. $n_d = 1,50790$.

Réf. mol. : calculée 39,81; trouvée 39,73.

Dosage du chlore du groupement ClCH_2O :

Subst. = 0,3001; Ag = 0,1525.

Cl % : calculé 15,99; trouvé 16,69.

Bromométhoxy-2-chlorobromo-1-3-propane



Ebull. 125° sous 18 mm.

Densité à 22° = 1,954. $n_d = 1,53922$.

Réf. mol. : calculée 42,71; trouvée 42,73.

Dosage du brôme du groupement BrCH_2O :

Subt. = 0,3775; Ag = 0,1539.

Br % : calculé 30,01; trouvé 30,17.

Chlorométhoxy-2-chloroiodo-1-3-propane



Ebull. 122°-124° sous 18 mm.

Densité à 18° = 1,922. $n_d = 1,55305$.

Réf. mol. : calculée 44,85; trouvée 44,77.

Dosage du Cl du groupe ClCH_2O :

Subst. = 0,409; Ag = 0,1608.

Cl % : calculé 13,19; trouvé 12,92.

Résidu de formal symétrique chloroiodé. Fusion 60°.

Chlorométhoxy-2-dibromo-1-3-propane $\text{ClCH}_2\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Br})_2$

Liquide fumant légèrement, coloré en rose.

Ebull. 113°-115° sous 17 mm.

Densité à 15° = 1,948. $n_d = 1,53378$.

Réf. mol. : calculée 42,71; trouvée 42,51.

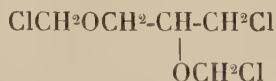
Dosage du Cl du groupe ClCH_2O :

Subst. = 0,2629; Ag = 0,1033.

Cl % : calculé 13,31; trouvé 12,89.

Résidu de formal dibromé symétrique. Fusion 58°-59°.

Dichlorométhoxy-1-2-chloropropane



Préparé à l'aide de la monochlorhydrine.

Liquide plus mobile que la monochlorhydrine.

Ebull. 130°-132° sous 18 mm.

Densité à 15° = 1,379. n_d = 1,48613.

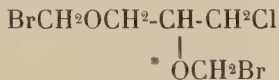
Réf. mol. : calculée 43,19; trouvée 43,17.

Dosage du Cl des groupes ClCH_2O :

Subst. = 0,2843. Ag = 0,4474.

Cl % : calculé 51,32; trouvé 51,72.

Dibromométhoxy-1-2-chloropropane



Préparé en envoyant un courant de HBr dans le corps précédent.

Liquide incolore, très fumant, se colorant rapidement en jaune.

Ebull. 158° sous 15 mm.

Densité à 18° = 1,870. La détermination de n est difficile : les fumées empêchent le Pulfrich de donner une image nette. n_d = 1,5365.

Réf. mol. : calculée 48,97; trouvée 49,48.

Dosage du Br des groupes BrCH_2O :

Subst. = 0,3789; Ag = 0,2633.

Br % : calculé 53,96; trouvé 54,33.

ARTICLE II

Action des composés magnésiens sur les éthers méthyliques halogénés

La réaction est conduite à la manière habituelle : on verse dans le magnésien l'éther chloré dilué d'éther. L'attaque est plus ou moins vive, selon le magnésien et le corps versé. Le rendement de l'opération est très variable : il semble qu'il est le meilleur quand on emploie un éther chloré et un magnésien iodé.

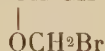
Après rectification, on a toujours un résidu assez abondant de formal symétrique correspondant à l'éther chloré. J'ai démontré dans la première partie, *Formals symétriques*, l'action de la magnésie sur un mélange d'alcool et de son éther chlorométhylque. Ici, l'alcool prend naissance par l'eau ajoutée pour décomposer la combinaison magnésienne. L'éther méthylque halogéné est scindé en partie et l'alcool résultant réagit rapidement sur l'éther non décomposé, grâce à la magnésie.

Cette dernière combinaison n'est évidemment pas quantitative, de sorte qu'il reste de l'alcool libre. Son point d'ébullition est peu différent de ceux de ses éthers-oxydes éthylique et propylique. Un fractionnement très soigné ne réussit pas à les séparer et les dosages des halogènes, sont toujours trop forts : ce qui démontre bien que l'éther-oxyde est souillé par des traces de son alcool. Pour l'avoir pur, on agite pendant plusieurs heures le mélange avec une lessive de soude concentrée et on le laisse ensuite en contact avec elle pendant plusieurs jours, en agitant de temps à autre. L'alcool halogéné est converti en dérivé d'oxyde d'éthylène, qui bout bien plus bas que l'éther et la purification de ce dernier devient alors facile.

I. Ethers-oxydes de la dichlorhydrine

Ethoxydichloropropane $\text{ClCH}_2\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Cl}$

Préparé par CH_3I et $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$



Réaction violente.

Liquide incolore.

Ebull. 65° sous 18 mm.

Densité à $16^\circ = 1,16$. $n_d = 1,45212$.

Réf. mol. : calculée 36,66; trouvée 36,50.

Dosage de Cl : Subst. = 0,3052; Ag = 0,4169.

Subst. = 0,2906; Ag = 0,3966.

Cl % : calculé 45,22; trouvé 44,89-44,85.

Propyloxydichloropropane $\text{ClCH}_2\text{-CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{Cl}$

Préparé par $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ et $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Cl}$



Liquide incolore, d'odeur très agréable.

Ebull. $73^\circ\text{-}74^\circ$ sous 12 mm.

Densité à $16^\circ = 1,124$. $n_d = 1,45012$.

Réf. mol. : calculée 41,28; trouvée 40,88.

Dosage de Cl : Subst. = 0,1567. Ag 0,1967.

Cl % : calculé 41,52; trouvé 41,25.

II. Ethers-oxydes de la chlorobromhydrine

Propyloxychlorobromopropane $\text{ClCH}_2\text{-CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{Br}$

Préparé par $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ et $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Br}$



Réaction vive.

Liquide incolore.

Ebull. $99^\circ\text{-}100^\circ$ sous 20 mm.

Densité à $18^\circ = 1,364$. $n_d = 1,47200$.

Réf. mol. : calculée 44,18; trouvée 44,40.

Dosage des halogènes exprimés en chlore :

Subst. = 0,2861; Ag = 0,2846.

Cl % : calculé 32,95; trouvé 32,69.

III. Ethers-oxydes chloroiodés

Ethoxychloroiodopropane $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{I}$

Préparé par CH_3I et $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{I}$



Réaction très vive.

Liquide coloré en brun.

Ebull. $95^\circ\text{-}98^\circ$ sous 18 mm.

Densité à $15^\circ = 1,71$. $n_d = 1,52622$.

Réf. mol. : calculée 44,60; trouvée 44,65.

Dosage du Cl (Baubigny) :

Subst. = 0,3631; Ag = 0,1579.

Cl % : calculé 14,28; trouvé 14,29.

J'ai constaté que cet éther réagit sur Mg : un atome du métal disparaît dans une molécule d'éther.

Propyloxychloriodopropane $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{I}$

Préparé par $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ et $\text{ClCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{I}$



Réaction calme.

Liquide incolore, se colorant rapidement en rose.

Ebull. 104° sous 12 mm.

Densité à $17^\circ = 1,5989$. $n_d = 1,50928$.

Réf. mol. : calculée 49,22; trouvée 49,23.

Dosage du chlore (Baubigny) :

Subst. = 0,1640; Ag = 0,0664.

Cl % : calculé 13,52; trouvé 13,30.

IV. Ethers-oxydes dibromés

Ethoxydibromopropane $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$

Préparé par CH_3I et $\text{BrCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Br}$



Ebull. $96\text{-}97^\circ$ sous 20 mm.

Densité à $16^\circ = 1,727$. $n_d = 1,50139$.

Réf. mol. : calculée 42,46; trouvée 42,15.

Dosage de Br : Subst. = 0,3829; Ag = 0,3347.

Br % : calculé 65,04; trouvé 64,74.

Propyloxydibromopropane $\text{BrCH}_2\text{-CH}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{Br}$

Préparé par $\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$ et $\text{BrCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Br}$



Ebull. $100^\circ\text{-}101^\circ$ sous 12 mm.

Densité à $18^\circ = 1,593$. $n_d = 1,49192$.

Réf. mol. : calculée 47,08; trouvée 47,34.

Dosage de Br : Subst. = 0,2167; Ag = 0,1813.

Br % : calculé 61,53; trouvé 61,92.

Amyloxydibromopropane $\text{BrCH}_2\text{CH}(\text{OC}_5\text{H}_{11})\text{CH}_2\text{Br}$

Préparé par $\text{C}^4\text{H}^9\text{Cl}$ et $\text{BrCH}_2\text{-CH-CH}_2\text{Br}$



Réaction calme au début, puis violente quand la masse s'est échauffée.

Ebull. 137° - 139° sous 20 mm.

Densité à 15° = 1,496. n_d = 1,49049.

Réf. mol. : calculée 56,32; trouvée 55,91.

Dosage de Br : Subst. = 0,1673; Ag = 0,1257.

Br % : calculé 55,55; trouvé 55,64.

Je me permets d'attirer l'attention des chimistes sur la propriété, qu'a le chlorure de butyle, de donner très facilement un dérivé magnésien si on amorce la réaction par éther + $Mg + C^2H^5Br$. Il est donc inutile de prendre le bromure ou l'iodure. Cette remarque peut rendre des services, le chlorure de butyle étant fourni à bon compte par les distilleries. Celui que j'ai employé, m'a été vendu par la Distillerie des Deux-Sèvres, à Melle.



CHAPITRE II

Alcoylation par le *p*-toluène-sulfonate de méthyle

La méthode précédente au magnésien a l'inconvénient de ne pouvoir fournir les éthers-oxydes méthyliques. Or ils s'imposent dans certains cas, en particulier lorsque la molécule à fonction éther-oxyde est peu stable à haute température. Nous verrons, en effet, dans la troisième partie, que des corps comme



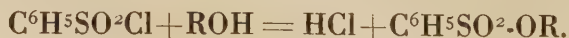
sont très difficiles à distiller, si $\text{R} = \text{C}^3\text{H}_7$. Les éthers méthyliques ont un point d'ébullition un peu moins élevé que celui de leur alcool; on peut donc les en séparer par une distillation soignée, surtout si on a eu soin de les traiter par NaOH , qui change les traces d'alcool en épichlorhydrine.

Pour convertir en éther-oxydes les alcools



j'ai pensé à employer le procédé de KRAFFT aux éthers sulfoniques.

KRAFFT et ROOS (29) chauffent ensemble le sulfochlorure benzénique, $\text{C}^6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$, avec un alcool. Il se forme d'abord un éther sulfonique de cet alcool,



(29) KRAFFT et ROOS. *D. Ch. G.*, t. 26, p. 2823 et seq.

Cet éther réagit ensuite sur une autre molécule d'alcool,



ARTICLE PREMIER

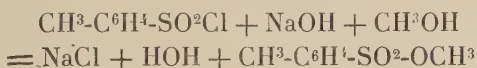
p-Toluène-sulfonate de méthyle



J'ai employé la méthode de ISMAILSKY et RASORENOF (30). Elle est simple et d'excellent rendement.

Voici comment j'ai opéré, afin d'avoir un toluène-sulfonate absolument sec, ce qui est essentiel pour réussir l'éthérification dont il est question plus loin.

On délaie dans l'alcool méthylique une molécule de *p*-toluène-sulfochlorure, de manière à avoir une bouillie claire. Puis, en refroidissant le mélange, on y fait tomber goutte à goutte une solution de soude à 30 %, tout en agitant énergiquement la masse. Le thermomètre plongé dans le liquide ne doit pas dépasser 30°. Quand une molécule de soude a été versée, plus un léger excès, on continue l'agitation pendant une heure, afin qu'il ne reste plus de sulfochlorure libre, qui causerait des ennuis au moment de la distillation du *p*-toluène-sulfonate de méthyle. La réaction suivante s'est effectuée :



Presque toujours, le récipient où a été faite l'opération, contient une huile épaisse. On la jette dans une très grande quantité d'eau, en la divisant le plus possible avec une spatule. On recommence ce lavage énergique plusieurs fois. On a ainsi éliminé l'excès

(30) ISMAILSKY et RASORENOF. *Journ. Soc. Phy. Chim. R.*, t. 52, p. 359 et seq.

de soude et d'alcool. L'huile se prend alors en une masse cristalline blanche. Si cette cristallisation n'a pas lieu, c'est qu'il reste du sulfochlorure. On la traite de nouveau par l'alcool et la soude et on lave ensuite abondamment. Sans cette précaution, on ne réussit pas à distiller le produit brut obtenu, le sulfo-chlorure étant cause de décomposition.

Les cristaux de *p*-toluène-sulfonate de méthyle, imprégnés d'humidité, doivent maintenant être deséchés. On les fait fondre au bain-marie, dans une capsule : l'eau surnageante est enlevée le plus possible. Le liquide est ensuite introduit dans un ballon qu'on chauffe au bain-marie bouillant et dans le vide. On enlève ainsi les dernières traces d'eau à basse température. Il est essentiel de se servir, pour chauffer, d'un bain d'eau; car la moindre surchauffe fait réagir l'eau sur l'éther qui est converti en acide sulfonique. Le même genre de décomposition aurait lieu si les cristaux étaient souillés de sulfochlorure.

Le produit sec est distillé sans difficulté : le résidu insignifiant est constitué par l'acide *p*-toluène-sulfonique.

Le *p*-toluène-sulfonate de méthyle est un solide cristallin, fondant à 28°-29° et distillant à 168°-170° sous 13 mm.

ARTICLE II

Action du *p*-toluène-sulfonate de méthyle sur les dérivés propyliques



La méthode de KRAFFT semble n'avoir été employée que pour éthérifier des alcools primaires. Il m'a paru intéressant d'étudier comment réagirait le *p*-toluène-sulfonate de méthyle sur un alcool secondaire. Les composés comme la dichlorhydrine,



la chlorobromhydrine, $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{-Br}$, surtout la dibromhydrine, la chloriodhydrine et les éthers,



ne supportent pas l'action d'une forte température en présence d'un acide, comme nous le verrons à la deuxième section. Or, les produits résultant de l'action de $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{-OCH}^3$ sur un alcool sont l'éther méthylique et l'acide sulfonique, $\text{CH}^3\text{-C}^6\text{H}^4\text{-SO}^2\text{-OH}$. La température exigée pour l'éthérification d'un alcool secondaire étant assez élevée, cet alcool résistera-t-il, dans ces conditions favorables à sa décomposition ? Nous verrons que la conduite de l'opération est délicate.

Le seul éther-oxyde de l'alcool isopropylique dihalogéné connu est $\text{ClCH}^2\text{-CHOCH}^3\text{-CH}^2\text{Cl}$, préparé par HESS et FICK (31) par la dichlorhydrine, CH^3I et Ag^2O .

On met dans un ballon, muni d'un bouchon portant un tube à dégagement, une molécule de *p*-toluène-sulfonate de méthyle et une molécule d'alcool, ces deux corps le plus secs possible. On chauffe à l'étuve. La température doit être réglée à 150° . En effet, au-dessous de 120° , la réaction est presque nulle. Au-dessus de 160° , il y a décomposition. Il faut donc éviter toute surchauffe. Les bains de paraffine, dont je me servais au début de mes essais, m'ont causé beaucoup d'ennuis : quand la paraffine est vieille, elle conduit mal la chaleur, et au fond du bain, où agit surtout la flamme du brûleur, il y a inévitablement surchauffe. Alors se produit l'action destructive de l'acide sulfonique apparu dans la réaction du sulfonate de méthyle sur l'alcool, et, si les produits ne sont pas secs, dans la saponification de cet éther par l'eau.

Il est aussi essentiel à la bonne marche de l'éthé-

(31) HESS et FICK, *D. Ch. G.*, t. 48, p. 1986 et seq.

rification que le *p*-toluène-sulfonate de méthyle ne contienne pas de *p*-toluène-sulfochlorure.

En voici la preuve. Du *p*-toluène-sulfonate d'éthyle brut, non distillé, est chauffé à 155° avec de la chlorobromhydrine. On recueille un gaz, assez abondant, donnant des fumées blanches acides et précipitant par NO³Ag. Ce gaz est constitué par du chlorure d'éthyle.

En effet, 1 vol. de ce gaz a demandé pour brûler 2 vol. 9 d'oxygène et on a recueilli 2 vol. de gaz après la combustion.

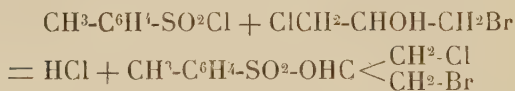
Or, la combustion de C²H⁵Cl exige :



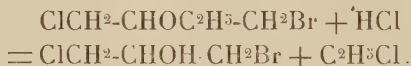
1 vol. 3 vol. 2 vol.

HCl est resté dissous dans l'eau.

On a donc eu la réaction suivante :



HCl réagit sur l'éther éthylique formé,



Ces précautions prises, on chauffe à 150° au maximum, pendant cinq heures. On laisse refroidir le ballon et on en jette le contenu dans un peu d'eau, en agitant fortement. L'acidité de l'acide sulfonique est neutralisée par CO³NaH. La couche insoluble est recueillie par décantation, la couche aqueuse reprise par l'éther. L'éther et la couche insoluble sont soigneusement desséchés et ensuite distillés. Mais il faut préalablement chasser le peu d'eau que retient le liquide, malgré les desséchants, et à une température aussi basse que possible. Il contient, en effet, du *p*-toluène-sulfonate de méthyle, qui pourrait être saponifié par l'eau : on aurait ainsi perte de substance et aussi apparition d'acide sulfonique qui, à la distillation, provoquerait la décomposition de l'éther.

On dessèche donc le liquide dans le vide en chauffant au bain-marie tiède. Puis, quand toute l'eau est disparue, on monte la température du bain de manière à faire distiller l'éther-oxyde très lentement. En effet, cet éther ne bout qu'à une quinzaine de degrés au-dessous de l'alcool correspondant. Quand le thermomètre commence à monter, on arrête la distillation pour ne pas appauvrir le liquide en alcool.

On remet le contenu du ballon à l'étuve, que l'on chauffe trois heures à 150°. Puis on recommence les opérations qui ont suivi la première chauffe.

On peut aussi en faire une troisième série : on retire quelques grammes d'éther-oxyde méthylique. Malgré le nombre des lavages et des transvasements, le rendement est convenable : 50 à 63 %.

L'éther-oxyde méthylique recueilli contient un peu d'alcool : même après une rectification soignée faite avec un long Vigreux, la réfraction moléculaire trouvée ne concorde pas avec la réfraction calculée pour l'éther-oxyde. On agite alors le produit avec NaOH, qui convertit l'alcool en composé fonction oxyde d'éthylène, dont le point d'ébullition est notablement moins élevé que celui de l'éther-oxyde méthylique. On rectifie de nouveau.

Voici les corps que j'ai préparés :

Méthoxy-2-dichloropropane $\text{ClCH}_2\text{-CHOCH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$

C'est le corps obtenu par Hess et Fick. J'ai eu le même point d'ébullition : 160°.

Densité à 19° = 1,21. $n_d = 1,45262$.

Réf. mol. : calculée 32,1; trouvée 31,93.

Méthoxy-2-chlorobromopropane $\text{ClCH}_2\text{-CHOCH}_3\text{-CH}_2\text{Br}$

Liquide incolore, odorant.

Ebull. 70-72° sous 15 mm.

Densité à 15° = 1,54. $n_d = 1,48519$.

Réf. mol. : calculée 34,94; trouvée 34,78.

Dosage des halogènes en Cl : Subst. = 0,2769; Ag = 0,3214.

Cl % : calculé 37,85; trouvé 38,13.

Méthoxy-2-chloroiodopropane $\text{ClCH}_2\text{CHOCH}_3\text{CH}_2\text{I}$

Vers 140° , il y a décomposition totale : l'iode sort abondamment par le tube à dégagement.

Méthoxy-2-dibromopropane $\text{BrCH}_2\text{CHOCH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

La préparation de cet éther est très difficile. Les moindres traces d'impuretés sont à 150° des causes de décomposition. C'est un liquide bouillant aux environs de 80° sous 12 mm. Les petites quantités que j'en ai obtenues, n'ont pas permis une rectification exacte et les dosages de Br sont défectueux.

La bromométhylène, la iodométhylène ne sont pas plus stables en présence de l'acide toluène-sulfonique.

En résumé, les dérivés halogénés de l'alcool isopropylique et ceux du glycol propylique supportent difficilement la présence d'acidité à une température relativement peu élevée.

Nous trouverons une autre preuve de cette instabilité à la deuxième section de cette deuxième partie.

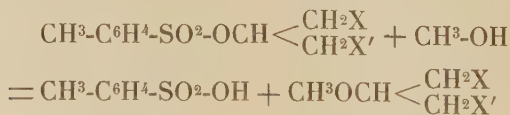
Ni la dibromhydrine, ni la bromométhylène, ni même la chlorométhylène ne résistent à l'action de SO^2Cl^2 à une température de 120° - 130° .

ARTICLE III

Action du *p*-toluène-sulfochlorure sur les dérivés

$\text{XCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{X}'$ et $\text{XCH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{OR}$

La préparation des éthers méthyliques de ces alcools est donc difficile à conduire et, pour certains composés, impossible. J'ai pensé que, si je pouvais obtenir le *p*-toluène-sulfonate de ces corps, j'essayerais de les faire réagir sur l'alcool méthylique : j'aurais ainsi les mêmes éthers-oxydes et peut-être avec un meilleur rendement.

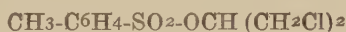


ZOLTAN-FÖLDI (32) a préparé le benzène-sulfonate de dichlorhydrine en ajoutant de la soude à 30 % à un mélange de sulfo-chlorure et de dichlorhydrine.

J'ai remplacé le benzène-sulfochlorure par le *p*-toluène-sulfochlorure. L'opération est conduite de la même façon que pour obtenir le *p*-toluène-sulfonate de méthyle. Mais les alcools employés étant moins mobiles que l'alcool méthylique, il faut brasser la pâte très énergiquement. De plus, la soude doit être ajoutée très lentement, pour empêcher la formation de dérivés d'oxydes d'éthylène. On compense les pertes en alcool résultant de cette transformation inévitable, en mettant un excès d'alcool.

Les cristaux obtenus sont lavés à l'alcool étendu et froid, dans lequel ils sont insolubles. On les purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant.

p-Toluène-sulfonate de dichlorhydrine



Prismes blancs.

Fusion 52°-53°, insolubles dans l'eau, dans l'alcool aqueux et froid, solubles dans la benzine.

Cryoscopie dans la benzine.

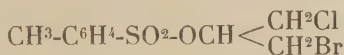
P.M. : calculé 283; trouvé 281.

Dosage du chlore : Subst. = 0,3278; Ag = 0,2576.

Cl % : calculé 25,01; trouvé 25,80.

Les cristaux sont donc trop riches en chlore, malgré plusieurs recristallisations dans l'alcool.

p-Toluène-sulfonate de chlorobromhydrine



Prismes blancs.

Fusion 41°-42°.

Cryoscopie dans la benzine.

P.M. : calculé 327,5; trouvé 333.

Dosage des halogènes exprimés en chlore :

Subst. = 0,1882; Ag = 0,1250.

Cl % : calculé 21,68; trouvé 21,78.

(32) ZOLTAN-FÖLDI. *D. Ch. G.*, t. 53, p. 1836 et seq.

p-Toluène-sulfonate de chlorométhylène



Cristaux blancs.

Fusion 51°-52°.

Dosage du chlore : Subst. = 0,2115; Ag = 0,0850.

Cl % : calculé 12,74; trouvé 13,19.

ARTICLE IV

Action du *p*-toluène-sulfonate de dichlorhydrine
sur les alcools

Action sur l'alcool méthylique. — Le *p*-toluène-sulfonate de dichlorhydrine, mis en présence d'alcool méthylique, ne donne presque aucune réaction.

On chauffe au bain-marie bouillant, pendant deux heures, du *p*-toluène-sulfonate de dichlorhydrine avec un fort excès d'alcool méthylique, dix fois la quantité théorique. On titre par la soude l'acidité résultante : elle est presque nulle.

Le même mélange est chauffé en tube scellé à 140°. Au bout d'une heure de chauffe, on ouvre le tube et on dose l'acidité : elle correspond à la conversion en acide de 1/17 de la quantité d'éther sulfonique mise en œuvre.

L'action du *p*-toluène-sulfonate de dichlorhydrine sur l'alcool méthylique n'est donc pas comparable à celle du *p*-toluène-sulfonate de méthyle sur la dichlorhydrine.



CHAPITRE III

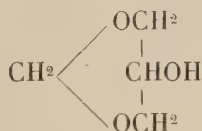
Ethers-oxydes-2 de la glycérine



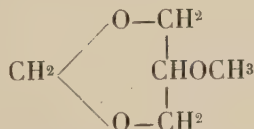
J'avais formé le projet de convertir en alcools les fonctions halogénées des éthers $\text{XCH}^2\cdot\text{CHOR}\cdot\text{CH}^2\text{X}$. La fonction éther-oxyde étant très stable en milieu alcalin, une saponification par la soude aurait peut-être donné les éthers cherchés, surtout si on prenait



Je viens d'être devancé dans cette voie par HIBBERT et CARTER (33). Ils convertissent la glycérine en formal par CH^2O et HCl en petite quantité,



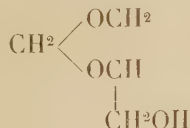
Ce formal-1-1 est méthylé en 2 par le sulfate de méthyle,



puis hydrolysé en $\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CHOCH}^3\cdot\text{CH}^2\text{OH}$.

(33) HIBBERT et CARTER. *Am. Chem. Soc.*, t. 50, p. 3120-3127.

L'action de CH^2O sur la glycérine fournit, en plus du formal 1-1, une petite quantité de formal 1-2,



Pour les séparer, on est obligé de passer par leur dérivé benzoylé, dont les points de fusion sont très différents.

Ma méthode projetée aurait donné, semble-t-il, un seul éther $\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CHOR}\cdot\text{CH}^2\text{OH}$. Si la saponification ne s'était faite que sur un seul halogène,



un traitement par NaOH aurait eu l'avantage de donner un corps nouveau,



qui aurait été facilement séparé par distillation de l'éther $\text{CH}^2\text{OH}\cdot\text{CHOR}\cdot\text{CH}^2\text{OH}$.

Quoiqu'il en soit, je n'ai pas entrepris l'étude de ces réactions, qui n'avaient plus l'attrait de la nouveauté.

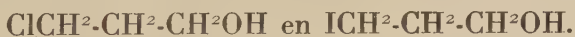
CHAPITRE IV

Remarques sur l'aptitude réactionnelle des halogènes X et X' des éthers-oxydes

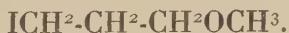


C'est un lieu commun de faire remarquer que l'existence dans une molécule d'une fonction modifie ou annihile souvent les propriétés d'une autre fonction voisine. Dans le cas présent, la fonction éther-oxyde OR donne aux halogènes voisins X et X' une solidité remarquable.

1° *Action de NaI.* — Un composé chloré, bien qu'en même temps alcool, traité par NaI en solution alcoolique, est facilement transformé en composé iodé. Par exemple, HENRY (34) convertit par ce moyen



Un composé à la fois chloré et éther-oxyde réagit de même. HAMONET (35) prépare par la même méthode, à partir du composé chloré, le corps



Une fonction alcool contiguë à la fonction halogénée n'apporte pas d'empêchement à la substitution

(34) HENRY. *Centr.*, 1897, t. 2, p. 344.

(35) HAMONET. *Bull. Soc. Ch.* (3), t. 33, p. 528.

du Cl par I. HENRY (36) change $\text{ClCH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$ en $\text{ICH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$. CLAUS (37), $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{Cl}$ en $\text{ICH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{I}$.

Mais il n'en est plus de même si on fait réagir l'iodure sur les éthers-oxydes $\text{ClCH}^2\text{-CHOR-CH}^2\text{Cl}$. J'ai fait de nombreux essais avec le composé



en variant l'iodure, KI, NaI, et la concentration de sa solution alcoolique. J'ai remplacé l'alcool par l'acétone, comme le recommande FINKELSTEIN (38). Je n'ai pu obtenir de composés iodés, du moins en quantité appréciable.

2° *Action de l'acétate de potasse.* — Même insuccès en chauffant pendant sept heures, à 150° , un mélange de $\text{ClCH}^2\text{-CHOC}^3\text{H}^7\text{-CH}^2\text{Cl}$ avec l'acétate de potasse, humecté d'acide acétique et additionné d'un peu de NaI.

J'ai remplacé l'acétate de potasse par l'acétate d'Ag et l'éther dichloré par l'éther chlorobromé



A la distillation, la portion de liquide qui aurait dû contenir l'acétate cherché se décompose.

3° *Action du cyanure de potassium.* — La conversion d'un carbure halogéné en nitrile, par traitement au cyanure de potassium, est classique; elle réussit facilement, même dans le cas où la molécule contient deux halogènes primaires. Mais si un halogène primaire est contigu à un halogène secondaire, la réaction n'a plus lieu. « J'ai vainement tenté, dit HENRY (39), d'obtenir le nitrile butyrique normal β -chloré,



(36) HENRY. *Bull. Ac. R. Belg* (3), t. 18, p. 182.

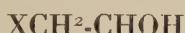
(37) CLAUS. *Lieb. An.*, t. 168, p. 245.

(38) FINKELSTEIN. *D. Ch. G.*, t. 43, p. 1528.

(39) HENRY. Sur les nitriles-alcools aliphatiques, p. 64.

par la réaction du chloroiodure, $\text{ICH}^2\text{-CHCl-CH}^3$, ou du chlorobromure, $\text{BrCH}^2\text{-CHCl-CH}^3$, de propylène sur le cyanure de potassium.

Que se passe-t-il, si la fonction halogénée est voisine d'une fonction alcool ? Il semble, d'après HENRY (40), que le cyanure de potassium, mis en solution dans l'alcool aqueux, est hydrolysé en HCN et KOH. KOH réagit alors sur le groupement



pour donner un oxyde d'éthylène $\text{CH}^2\text{-CH-R}$

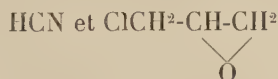
auquel s'ajoute l'acide cyanhydrique



L'action de HCN sur un oxyde d'éthylène est d'ailleurs une des bonnes méthodes de préparation d'un nitrile-alcool.

D'après HENRY, WISLICENUS, en 1873, tenta vainement de fixer HCN sur l'oxyde d'éthylène. Mais ERLÉNMEYER atteint le but poursuivi avec beaucoup de difficultés; son insuccès relatif devait résulter de la perte de l'oxyde d'éthylène bouillant à 10° et de l'acide cyanhydrique, bouillant à 26° : car il chauffait le mélange des deux corps vers 50° et 60° .

M. LESPIEAU, qui abandonne pendant plusieurs semaines le mélange



à la température des jours d'été, obtient le nitrile



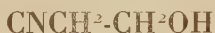
avec un rendement très bon.

L'action de KCN sur un alcool halogéné devrait

(40) HENRY, *l. c.*, p. 31 et 39.

donc produire un nitrile-alcool. HENRY, dans la brochure citée, prétend que cette réaction est impossible si on emploie un composé chloré dont le chlore est voisin de la fonction alcool. « WISLICENUS faisait réagir KCN sur $\text{ClCH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$. Ses essais, laborieux et difficiles, demeurèrent infructueux... ERLLENMEYER ne fut pas plus heureux que WISLICENUS, avec la monochlorhydrine éthylénique. » MOUREU (41), au contraire, dit que le nitrile hydrocristallique fut obtenu par ERLLENMEYER.

En résumé, l'action de KCN sur un composé alcoolique chloré ne donne pas un nitrile pur et isolable. Mais si on remplace le chlore par le brome, on arrive à isoler le nitrile, du moins le mononitrile. Ainsi HENRY, par KCN et $\text{BrCH}^2\text{-CH}^2\text{OH}$, a eu



avec un rendement de 60 %.

J'ai fait réagir KCN sur la chlorobromhydrine,



à une température de 60°-62°. J'ai isolé facilement, par distillation, le nitrile β -oxychlorobutyrique,



préparé par M. LESPIEAU, par addition de HCN à l'épichlorhydrine.

On peut donc obtenir un nitrile-alcool par KCN. Mais si on bloque la fonction alcool secondaire par un éther-oxyde, on empêche la formation de l'oxyde d'éthylène et KCN ne réagit plus sur l'halogène voisin, alors même qu'il est constitué par du brome. Cette résistance de l'halogène est à rapprocher de celle qu'avait constatée HENRY, dans les composés



(41) MOUREU. *An. Phys. Ch.* (7), t. 11, p. 190.

L'expérience suivante, de HENRY, ne contredit pas cette assertion. Il prépare le nitrile $\text{CN}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$ à l'aide de KCN et de l'éther iodé $\text{ICH}^2\cdot\text{CH}^2\text{OC}^2\text{H}^5$. Il accuse d'ailleurs dans l'opération un rendement encore plus faible que celui constaté dans la préparation de $\text{CN}\cdot\text{CH}^2\cdot\text{CH}^2\text{OH}$.

Mais son éther-oxyde était primaire. Les expériences suivantes ont été faites sur un éther-oxyde secondaire,



Premier essai. — $\text{ClCH}^2\cdot\text{CHOC}^3\text{H}^7\cdot\text{CH}^2\text{Cl} + \text{KCN}$ et alcool. Chauffage au bain-marie pendant sept heures. On retrouve l'éther dichloré presque intact.

Deuxième essai. — $\text{ClCH}^2\cdot\text{CHOC}^3\text{H}^7\cdot\text{CH}^2\text{Cl} + \text{KCN}$ en tube scellé. Chauffage pendant quatre heures. Presque tout est brûlé. La distillation donne quelques centimètres cubes d'éther dichloré.

Troisième essai. — $\text{ClCH}^2\cdot\text{CHOC}^3\text{H}^7\cdot\text{CH}^2\text{Br} + \text{KCN}$ et alcool. Chauffage au bain-marie pendant six heures. L'éther chloro-bromé est retrouvé inattaqué.

Quatrième essai. — Mêmes corps en tube scellé. Chauffage pendant huit heures à 150° . A la distillation, la moitié du liquide passe entre 90° et 110° sous 19 mm., l'autre moitié, entre 115° et 120° . Cette deuxième portion redistillée repasse à 120° , sous la même pression. Il est difficile d'admettre qu'elle contient le nitrile cherché, dont le point d'ébullition doit être voisin de 145° sous 20 mm.

Cinquième essai. — $\text{ClCH}^2\cdot\text{CHOC}^3\text{H}^7\cdot\text{CH}^2\text{I} + \text{KCN}$ et alcool. Chauffage au bain-marie pendant cinq heures. Tout le liquide distille au-dessous de 120° sous 20 mm. C'est la région du point d'ébullition de l'éther chloroiodé.

Sixième essai. — Mêmes corps en tube scellé. Chauffage pendant sept heures à 150° . Même point d'ébullition qu'au cinquième essai.

DEUXIÈME SECTION

Ethers-oxydes symétriques des alcools



Ayant obtenu les éthers-oxydes mixtes de ces alcools, je me suis proposé d'en préparer les éthers-oxydes symétriques.

La méthode classique par les alcoolates RONa et les iodures RI était, dans l'espèce, inapplicable. Il fallait d'abord se procurer l'iodure, par exemple



corps difficiles ou même impossibles à avoir et, de plus, l'alcoolate, qui est infaisable; comme l'a démontré BIGOT (42), Na enlève XH et donne un corps à fonction oxyde d'éthylène. D'ailleurs, SOLONINA (43), en étudiant l'action de $\text{C}^6\text{H}^5\text{ONa}$ sur les dibromures, a trouvé que lorsque les deux brômes sont voisins, le phénate enlève HBr et il se forme un monobromure non saturé.

Restait la méthode de WILLIAMSON à l'acide sulfurique. DEWAEL (44) l'a appliquée à l'alcool propylique chloré, $\text{CH}^3\text{-CHCl-CH}^2\text{OH}$. Ses essais furent infructueux.

La chlorhydrine sulfurique, employée par

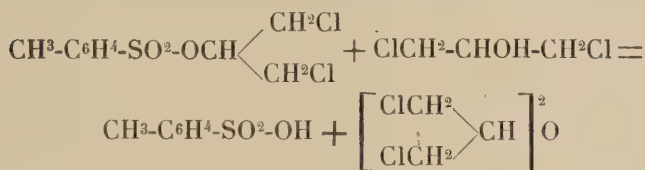
(42) BIGOT. *Ann. Phys. Chim.* (6), t. 22, p. 479.

(43) SOLONINA. *Journ. Soc. Phys. Chim. R.*, t. 30, p. 355.

(44) DEWAEL. *Bull. Soc. Chim. Belge*, t. 34, p. 345.

BERT (45) sur l'alcool isopropylique, ne réussit pas mieux. Elle est au contraire très avantageuse, si on désire obtenir le sulfate acide des alcools que j'ai étudiés. Mais en chauffant ce sulfate avec une autre molécule d'alcool, pour arriver au sulfate neutre, tout est brûlé comme quand on emploie la chlorhydrine sulfurique. Il fallait donc chercher à avoir un composé d'aptitude réactionnelle plus intense, donnant le sulfate neutre sans décomposition.

J'ai ensuite pensé à utiliser le toluène-sulfonate des halohydrines que je venais de préparer. J'ai chauffé à 140° le toluène-sulfonate de dichlorhydrine et la dichlorhydrine, dans l'espoir d'avoir la réaction :



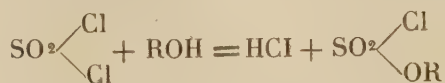
Après cinq heures de chauffage, je jette le contenu du ballon dans l'eau. Tout se prend en masse et je retrouve le toluène-sulfonate inaltéré : l'eau ne manifeste d'ailleurs aucune acidité. Un autre essai, fait à la température de 190°, n'a pas été plus heureux. Le toluène-sulfonate de cet alcool est donc bien plus stable que celui de l'alcool méthylique, qui m'avait fourni les éthers méthyliques des halohydrines



Finalement je me suis servi du chlorure de sulfuryle. Son action sur les alcools $\text{XCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{X}'$ est très régulière et permet d'isoler presque toute la série des composés qui prennent successivement naissance pour donner leur éther-oxyde symétrique, du moins avec la dichlorhydrine.

(45) BERT. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 37, p. 1258.

La réaction de ce chlorure sur un alcool est classique. On a d'abord, à basse température, production de chlorosulfate :



BEHREND (46) a le premier préparé par cette méthode celui de l'alcool méthylique, celui de l'alcool éthylique et celui de l'alcool isopropylique.

Par le même procédé, STEINKOPF, MIEG et HÉROLD (47) obtiennent, en plus de ces derniers, le chlorosulfate de *n*-propyle, celui de chloréthyle et celui de brométhyle.

J'ai eu très facilement le chlorosulfate de dichlorhydrine, $\text{ClSO}_2\cdot\text{OCH}(\text{CH}_2\text{Cl})^2$. Je n'ai pu isoler celui des autres alcools, chlorobromhydrine, chlorométhylene, chloroéthylene.

Si on fait réagir une autre molécule d'alcool sur une molécule de chlorosulfate, on a le sulfate neutre; cette deuxième molécule d'alcool peut être de nature différente de celle qui a formé le chlorosulfate,



Le chlore du chlorosulfate étant moins mobile que le premier de SO_2Cl_2 , pour faciliter son action, BUSHONG (48) emploie l'alcool sous forme d'alcoolate. Comme je l'ai dit plus haut, l'alcoolate de corps possédant un halogène contigu à la fonction alcool, étant infaisable, j'ai été obligé de mettre l'alcool lui-même en présence du chlorosulfate.

Tous ceux qui ont voulu isoler le sulfate neutre d'isopropyle ont rencontré d'énormes difficultés. BERT,

(46) BEHREND. *J. Pr.* (2), t. 15, p. 28-32.

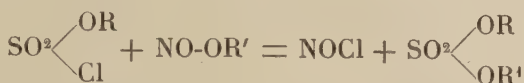
(47) STEINKOPF, MIEG et HÉROLD. *D. Ch. G.*, t. 53, p. 1444 et seq.

(48) BUSHONG. *Am. Chim. Journ.*, t. 30, p. 212.

qui a perfectionné le mode opératoire de BUSHONG, ne l'obtient qu'avec un rendement de 25 %.

Récemment, LEVAILLANT (49) a trouvé une nouvelle méthode pour passer des chlorosulfates aux sulfates neutres : il se sert d'un éther nitreux, NO-OR', pour introduire une deuxième molécule d'alcool dans le chlorosulfate.

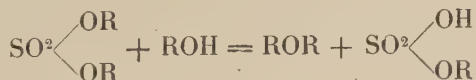
La réaction est la suivante :



Il a réussi à isoler, avec un rendement de 30 à 40 %, le sulfate neutre de *n*-propyle : mais il le distille sous une pression de 5 mm.

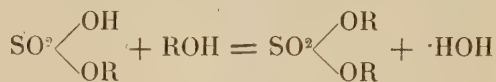
N'ayant pas à ma disposition d'appareil permettant d'obtenir cette basse pression, je devais rencontrer les mêmes ennuis que BERT dans la préparation de sulfate neutre d'alcools, dont le point d'ébullition très élevé, en comparaison de celui de l'alcool isopropylique, favorise leur décomposition à la distillation. J'ai, en effet, réussi très rarement à avoir quelques gouttes de liquide en traitant le résidu de l'action de SO²Cl² sur la dichlorhydrine.

Pour préparer l'éther-oxyde symétrique ROR, il n'est heureusement pas nécessaire d'isoler le sulfate neutre. En chauffant progressivement à une température inférieure à 140° un mélange d'une molécule de SO²Cl² avec quatre ou cinq molécules d'alcool, on a d'abord formation de chlorosulfate, puis de sulfate neutre qui réagit à son tour sur l'alcool : l'éther-oxyde prend naissance exactement de la même manière que par le chauffage de SO⁴H² avec les alcools inférieurs non halogénés :



(49) LEVAILLANT. *C. R.*, t. 187, p. 234.

Nous verrons que le sulfate acide doit agir comme catalyseur : car l'eau ayant servi à laver le liquide résultant de la réaction ne manifeste pas d'acidité. A la température assez élevée que demande le sulfate neutre pour réagir, il doit donner :



CHAPITRE PREMIER

Dérivés de la dichlorhydrine

Chlorure de sulfuryle, SO^2Cl^2

J'ai employé, pour le préparer, la vieille méthode au camphre de SCHULZE (50), en la modifiant. Quelques grammes de camphre sont placés dans un récipient entouré d'un bon mélange réfrigérant de glace et de sel et portant un agitateur mécanique. On y fait arriver du gaz sulfureux bien desséché. Grâce au camphre et au froid, il se liquéfie. Quand une petite quantité de liquide est apparue, on fait fonctionner l'agitateur et on introduit dans l'appareil du chlore sec, tout en continuant de l'alimenter en SO^2 . L'absorption du chlore est complète. Quand on le juge convenable, on distille le liquide : il passe tout entier au-dessous de 70° , avec dégagement de gaz. Une deuxième distillation donne SO^2Cl^2 pur. Avec 5 gr. de camphre et 2 kgr. de glace, j'ai obtenu, en trois heures, 160 gr. de chlorure de sulfuryle pur.

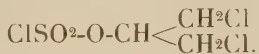
Je trouve cette méthode plus pratique que celle à la chlorhydrine sulfurique, même perfectionnée par BERT (51); elle donne SO^2Cl^2 par une seule préparation. Le camphre coûteux est employé en quantité

(50) SCHULZE. *Journ. Pr. Ch.*, t. 24, p. 168.

(51) BERT. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 31, p. 1264.

faible; il est d'ailleurs probable qu'on peut s'en passer, si le mélange réfrigérant est bien fait et abondant.

Chlorosulfate de dichlorhydrine



A 150 gr. de SO^2Cl^2 mis dans un ballon avec tube latéral on ajoute, d'un seul coup, 100 gr. de dichlorhydrine sèche. L'échauffement est nul. On ferme le col du ballon avec un bouchon portant un thermomètre qui plonge dans le liquide. Le tube latéral est mis en communication avec un flacon Durand, et celui-ci avec un récipient contenant de l'eau. Le Durand est disposé de manière à empêcher l'eau de refluer dans le ballon; car, quand on agite ce dernier, il se produit une forte dépression.

Au moyen d'un bain d'eau, on chauffe d'abord très modérément, pour ne pas distiller SO^2Cl^2 ; on fait monter le thermomètre jusqu'à 50° dans l'espace de dix à douze heures. HCl se dégage, entraînant des vapeurs de SO^2Cl^2 qui se condensent dans l'eau : elles sont peu abondantes si on chauffe doucement. Quand le dégagement de HCl se ralentit, on fait monter la température jusque vers 70° et on l'y maintient tant que dure le dégagement de HCl .

Le liquide du ballon, très limpide et légèrement jaune, est distillé immédiatement sans lavage qui décomposerait le sulfate chloré. On chauffe doucement dans le vide pour faire sortir HCl dissous et SO^2Cl^2 resté libre. Quand le vide se maintient fixe, on chauffe plus fort. Ces précautions sont indispensables pour avoir un bon rendement en chlorosulfate. En effet, si on veut faire distiller le chlorosulfate avant d'avoir obtenu un bon vide, on est obligé de chauffer à une température si élevée qu'il se décompose en donnant des gaz qui contrarient l'établissement du vide.

On recueille d'abord de la dichlorhydrine, puis le chlorosulfate, avec un rendement d'environ 65 %. Il

reste un faible résidu qui se décompose si on essaie de le distiller.

Le chlorosulfate de dichlorhydrine est un liquide incolore, légèrement fumant : il bout à 113°.114° sous 13 mm.

Densité à 20° = 1,592. $n_d = 1,48325$.

Réf. mol. : calculée 40,07; trouvée 40,83.

J'ai pris pour constante de SO^2 le nombre 7,776 donné par GRIGNARD (52).

Dosage de Cl : Subst = 0,3198; Ag = 0,4513.

Cl % : calculé 46,81; trouvé 46,37.

Cryoscopie dans C^6H^6 .

P.M. : calculé 227; trouvé 224.

Il a tous les caractères des chlorosulfates; il est décomposé lentement par l'eau à froid, rapidement à chaud en donnant SO^4H^2 et HCl . En effet, ajoutons quelques gouttes de ce corps à une solution de BaCl^2 ; il se forme un louche qui devient précipité si on chauffe. Le même phénomène se produit quand on remplace BaCl^2 par NO^3Ag .

Si on chauffe au-dessus de 160° le chlorosulfate de dichlorhydrine, il se décompose : un liquide distille accompagné de gaz.

WILLCOX (53), en décomposant $\text{Cl-SO}^2\text{-OC}^2\text{H}^5$ a obtenu SO^2 , HCl , SO^4H^2 et C^2H^4 . La formation d'éthylène s'explique comme il suit :



Le chlorosulfate de dichlorhydrine devrait donner :



Je n'ai pas constaté la présence de l'épidichlor-

(52) GRIGNARD. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 43, p. 541.

(53) WILLCOX. *Am. Chem. Journ.*, t. 32, p. 471.

hydrine dans le liquide distillant pendant la décomposition.

Ce liquide très fumant est lavé plusieurs fois à l'eau, qui donne les réactions de SO^4H^2 et de HCl ; décanté et séché, il passe tout entier à 154° - 156° . C'est le point d'ébullition du trichloropropane



Densité à $20^\circ = 1,394$. $n_d = 1,48422$.

Réf. mol. : calculée pour $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$ 30,65; trouvée 30,40.

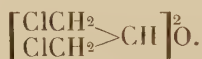
Cryoscopie dans CH_3COOH .

P.M. : calculé 147,5; trouvé 144.

Cl % : calculé 72,2; trouvé 70-69,4.

Malgré ce déficit en chlore, il semble bien certain qu'on est en présence de trichloropropane. Le produit éthylénique s'est probablement formé : mais HCl , qui apparaît en même temps, s'est additionné en trichloropropane. WILLCOX a pu caractériser l'éthylène, parce que ce corps gazeux était soustrait à l'action de HCl .

Ether-oxyde de la dichlorhydrine

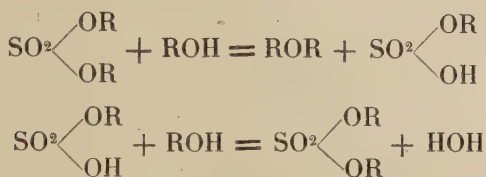


On opère d'abord de la même manière que pour préparer le chlorosulfate, mais en mettant, pour une molécule de SO^2Cl^2 , quatre ou cinq molécules de dichlorhydrine.

On chauffe au bain d'eau, d'abord très peu, puis progressivement jusqu'à l'ébullition de l'eau. Quand HCl ne se dégage plus, il s'est produit le chlorosulfate. On enlève alors le bain d'eau et on fait monter la température entre 130° et 140° . On a un nouveau départ de HCl par formation de sulfate neutre. On continue à chauffer douze heures, sans dépasser 140° ; car, au-dessus de cette température, il y a un commencement de décomposition.

Le produit résultant de cette réaction est refroidi et jeté dans l'eau. Immédiatement je cherche dans

cette eau la présence de SO^4H^2 ; BaCl^2 n'y donne pas de précipité; l'acidité est d'ailleurs très faible : ce qui exclut la présence du sulfate acide de dichlorhydrine. Ce sulfate ne peut donc exister à la température de 140° ; il doit fonctionner à la manière d'un catalyseur :



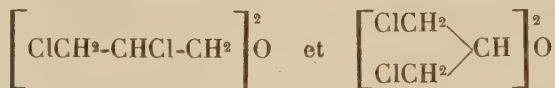
Peu à peu l'eau, laissée en contact avec le liquide insoluble, augmente d'acidité. On neutralise cette acidité par CO^3NaH . Elle est probablement due au chlorosulfate n'ayant pas réagi, ou à la saponification du sulfate neutre. Quand l'acidité ne se manifeste plus, on décante et on lave.

Le liquide insoluble recueilli est mis à digérer avec de l'eau chaude : la réaction acide réapparaît, on la neutralise comme ci-dessus; finalement, on lave abondamment, on sèche et on distille. Cette digestion est essentielle. Sans elle, on obtient un liquide qui, même distillé plusieurs fois, n'est jamais limpide; CaCl^2 pulvérisé ne l'éclaircit pas. J'attribue cet accident à du chlorosulfate qu'on enlève par l'eau chaude.

Voici le rendement d'une opération : 40 gr. de SO^2Cl^2 et 200 gr. de dichlorhydrine ont fourni, après vingt-deux heures de chauffage, 25 gr. de dichlorhydrine et, passant entre 140° et 150° sous 15 mm., 70 gr. d'un corps parfaitement limpide : le résidu est faible.

De nouvelles difficultés se présentent quand on rectifie cette portion, 140° - 150° . Même après plusieurs tours, deux points fixes semblent apparaître : l'un à 143° , l'autre à 147° . Le lavage à l'eau chaude empêche de faire l'hypothèse d'un entraînement de chlorosulfate. J'ai d'ailleurs contrôlé que la portion 143° ne

contient pas de soufre. J'ai pensé à l'existence des deux isomères :



Mais une analyse de chlore, faite sur la portion 147°, donne 52 % au lieu de 59,17 que demande l'éther-oxyde.

Les deux portions sont agitées pendant une heure avec une solution de soude à 60 %. Après décantation, on trouve du chlore dans la solution aqueuse. A la distillation du liquide insoluble, on obtient un point fixe.

L'éther-oxyde de la dichlorhydrine est un liquide incolore, faiblement odorant; il bout à 141-142° sous 13 mm.

Densité à 15 % = 1,338. $n_d = 1,49818$.

Réf. mol. : calculée 51,02; trouvée 50,6.

Cryoscopie dans l'acide acétique.

P.M. : calculé 240; trouvé 236.

Dosage du Cl :

Subst. = 0,2873; Ag = 0,5180.

Subst. = 0,2495; Ag = 0,4444.

Cl % : calculé 59,17; trouvé 59,24-58,6.

L'eau de lavage évaporée au soleil abandonne un solide cristallin que je reprends par l'alcool à 99° bouillant. Je filtre à chaud. Le résidu non soluble dans l'alcool est du sulfate de soude. L'alcool froid laisse déposer des aiguilles soyeuses : c'est le sel de soude du sulfate acide de dichlorhydrine.

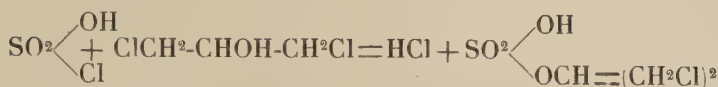
Sulfate de soude et de dichlorhydrine



On l'obtient pur par cristallisation dans l'alcool fort et bouillant.

Analyse de Na % : calculé 9,95; trouvé 9,46.

Ayant besoin d'une quantité assez grande de ce sel pour faire les essais dont je parlerai plus loin, j'ai cherché une méthode pratique de le préparer. Je fais réagir la chlorhydrine sulfurique sur la dichlorhydrine. On a, avec un rendement presque quantitatif, le sulfate acide :



Il suffit de faire tomber lentement dans la chlorhydrine sulfurique bien refroidie la quantité équivalente de dichlorhydrine. On a un dégagement très régulier de HCl. La dichlorhydrine introduite, on agite énergiquement et, au refroidissement, tout le contenu du ballon se prend en une masse cristalline.

C'est, à ma connaissance, le premier sulfate d'alcool obtenu à l'état cristallin. Ces sulfates sont d'ailleurs peu nombreux. Trois seulement ont été isolés et se présentent à l'état sirupeux : le sulfate acide de méthyle, celui d'éthyle et l'isoamylique. Tous les autres ne sont connus qu'à l'état de sels.

Le sulfate acide de dichlorhydrine est très soluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, peu dans le chloroforme. J'ai essayé de me servir de ce dissolvant pour le purifier. Je n'ai pu y réussir; il est extrêmement hygroscopique; au premier contact avec l'air il se liquéfie.

Je l'ai analysé par son sel de soude. Pour le préparer, il suffit de dissoudre les cristaux de sulfate acide dans un peu d'eau, en évitant toute élévation de température qui favorise sa décomposition. On neutralise par CO_3NaH et on évapore au bain-marie en maintenant la solution alcaline. Par l'alcool on a des aiguilles comme précédemment.

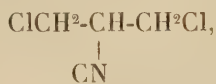
Dosage de Na :

Subst. = 0,3619; SO_4Na_2 = 0,1120.

Subst. = 0,3043; SO_4Na_2 = 0,0940.

Na % : calculé 9,95; trouvé 9,87-10.

Le cyanure de potassium réagit sur les sels du sulfate acide de méthyle et du sulfate acide d'éthyle pour donner des nitriles. J'ai chauffé, comme l'indique AUGER (54), le sulfate acide de dichlorhydrine et du cyanure de potassium en solution aqueuse. Je n'ai pu constater l'existence du nitrile,



Je n'ai pas mieux réussi en chauffant les sels à sec.

(54) AUGER. *C. R.*, 1907, t. 145, p. 288.



CHAPITRE II

Dérivés de la chlorobromhydrine

Chlorosulfate de chlorobromhydrine



On opère de la même façon que pour avoir celui de la dichlorhydrine. La réaction se fait plus facilement : il faut refroidir le ballon, si on veut éviter l'entraînement de SO_2Cl_2 par HCl .

Quand on distille le liquide résultant de cette réaction, il est impossible de maintenir le vide constant; on recueille avec beaucoup de peine un liquide coloré en rouge. Une mousse très abondante apparaît, indice de décomposition et, finalement, un boursoufflement considérable empêche toute distillation.

Le liquide rougeâtre est distillé de nouveau : il passe tout entier au-dessous de 85° sous 18 mm.; ce n'est pas le chlorosulfate de chlorobromhydrine, celui de dichlorhydrine bouillant à 113° sous 13 mm. Je le lave à la soude étendue; l'eau de lavage donne les réactions de HCl et de SO_4H_2 , probablement par des traces de chlorosulfate. Je sèche et distille de nouveau. Je recueille un liquide incolore à $74^\circ\text{-}75^\circ$ sous 17 mm. C'est le point d'ébullition du dichloro-1-2-bromopropane. Il se serait formé comme dans la décomposition de la dichlorhydrine, par addition de HCl au composé éthylénique résultant de la déshydratation. Malheureusement, je n'ai pu arriver à le purifier pour obtenir une analyse des halogènes convenable, malgré

une cryoscopie et une réfraction moléculaire assez concordantes.

P.M. : 193,6 au lieu de 192.

R.M. : 32,52 au lieu de 33,55.

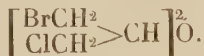
Le résidu resté dans le ballon est chauffé avec de la chlorobromhydrine pendant douze heures. On n'a pas départ de HCl et, après traitement à l'eau, on recueille, en distillant, un liquide qui est l'éther-oxyde de la chlorobromhydrine. Son existence s'explique, soit par action du chlorosulfate non décomposé sur la chlorobromhydrine, qui a donné du sulfate neutre, soit par formation directe de sulfate neutre.



Ce sulfate neutre aurait ensuite attaqué la chlorobromhydrine avec production d'éther-oxyde.

Quoiqu'il en soit, SO^2Cl^2 réagit sur la chlorobromhydrine en donnant des composés intermédiaires peu stables, dont la facile décomposition favorise la formation d'éther-oxyde. Nous allons voir, en effet, que le rendement en éther chlorobromé est bien supérieur à celui en éther dichloré.

Ether-oxyde de la chlorobromhydrine



On chauffe progressivement jusqu'à 130° une molécule de SO^2Cl^2 avec cinq molécules de chlorobromhydrine bien sèches. On neutralise, lave, sèche et distille. On recueille entre 175° et 180° sous 20 mm. presque tout le liquide. Le rendement est de l'ordre de 85 %.

Cet éther bout à 175°-177° sous 20 mm.

Un premier dosage des halogènes a donné, Br étant calculé en chlore, 47,2 % de Cl; la théorie demande 43,1 %. J'agite le liquide avec une solution de NaOH à 70 % pendant plusieurs heures. A la distillation, on

a le même point d'ébullition; mais le pourcentage en chlore s'est amélioré : 45,3 %. Après une nouvelle agitation avec NaOH, je trouve les résultats suivants :

Dosage de Cl :

Subst. = 0,233; Ag = 0,3043.

Subst. = 0,2347; Ag = 0,3112.

Cl % : trouvé 42,87-43,58; calculé 43,16.

Densité à 15° = 1,806. $n_d = 1,53488$.

Réf. mol. : calculée 56,81; trouvée 56,70.

Sulfate de soude et de chlorobromhydrine



On le retire des eaux de lavage de la préparation de l'éther-oxyde, ou on neutralise le liquide produit par action de la chlorhydrine sulfurique sur la chlorobromhydrine. Le sulfate acide de chlorobromhydrine ne cristallise pas comme celui de la dichlorhydrine. Le sel de soude cristallise dans l'alcool fort en aiguilles soyeuses.

Analyse de Na :

Subst. = 0,2443; $\text{SO}_4\text{Na}^2 = 0,0593$.

Na % : calculé 8,34; trouvé 7,86.



CHAPITRE III

Dérivés de la dibromhydrine et de la chloriodhydrine

L'action de SO^2Cl^2 sur ces composés n'a rien produit de convenable. En particulier avec le composé iodé, dès 75° , on a apparition d'iode. Le chlorosulfate de ces alcools est trop peu stable pour supporter la température nécessaire à son action sur les alcools eux-mêmes.

CHAPITRE IV

Dérivés de la chlorométhylène de la chloroéthylène et de la chloroamylène

Le premier temps de la réaction de SOCl_2 sur la chlorométhylène, c'est-à-dire la formation du chlorosulfate, se passe normalement, si on opère à basse température, au-dessous de 40° : HCl se dégage sans attaquer le groupe OCH_3 . Quand HCl ne se produit plus, on ajoute de la chlorométhylène et on chauffe pour faire réagir le chlorosulfate. Mais dès 60° , il y a, en plus de celui de HCl , dégagement d'un gaz insoluble dans l'eau, brûlant avec une flamme bordée de vert; ce doit être CH_3Cl . Même à cette basse température, HCl semble déplacer OCH_3 . J'ai néanmoins continué à chauffer jusqu'à 120° - 130° . Il y a toujours départ de gaz.

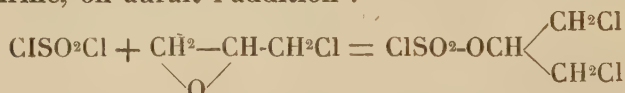
Il est à prévoir que la réaction donne un mélange complexe; en particulier, la chlorométhylène se changerait en monochlorhydrine, et peut-être aussi en dichlorhydrine. Il sera impossible de séparer par distillation les éthers-oxydes correspondants, qui auront pris naissance, la chlorométhylène et la dichlorhydrine ayant des points d'ébullition très voisins. En effet, à la distillation, on ne peut fractionner et trouver de portions d'ébullition à point fixe.

Pour empêcher l'action de HCl sur le groupement OCH_3 j'ai ajouté, après la formation du chlorosulfate

à basse température, de l'acétate de soude bien desséché, puis de la chlorométhylène. En chauffant plus fort, il n'y a plus de dégagement ni de gaz, ni de HCl. Ce dernier réagit donc sur l'acétate. Mais l'acide acétique libéré doit avoir une action sur la chlorométhylène; car, après les traitements habituels, on n'obtient pas plus que dans le cas précédent de portions d'ébullition à point fixe.

J'ai essayé un autre mode de préparation qui ne produit pas d'acide chlorhydrique, en utilisant le pouvoir d'addition des oxydes d'éthylène.

SO²Cl² est le chlorure de l'acide sulfurique : il devrait donc réagir sur les oxydes d'éthylène comme un chlorure d'acide. En particulier avec l'épichlorhydrine, on aurait l'addition :



ou la suivante : ClSO²-OCH²-CHCl-CH²Cl.

Le seul chlorure d'acide additionné à un oxyde d'éthylène est le chlorure d'acétyle. Cette réaction a été faite par BIGOT (55), sur le glycide,



Il a réussi à isoler les deux isomères :



On fait tomber dans SO²Cl² de l'épichlorhydrine parfaitement sèche : on n'a pas d'échauffement. Des traces d'eau provoquent une réaction très-vive. Dans ce cas, on dilue SO²Cl² dans le tétrachlorure de carbone : l'éther ordinaire semble être attaqué par

(55) BIGOT. *Ann. Phys. Chim.* (6), t. 22, p. 492.

SO^2Cl^2 . On peut déclancher l'addition par une trace de chlorure d'aluminium, qui provoque un échauffement qu'on modère par un bain d'eau froide. Quand la réaction est calmée, on chauffe quelque temps et on distille; on recueille le chlorosulfate de dichlorhydrine. A ce chlorosulfate on ajoute une autre molécule d'épichlorhydrine. L'addition de cette deuxième molécule s'opère plus difficilement. Il faut la favoriser par un chauffage à 120° pendant une dizaine d'heures. En traitant le liquide résultant comme à l'ordinaire, on obtient l'éther-oxyde de la dichlorhydrine.

Toute cette suite de réactions ne donne rien qui ne soit connu; mais ce qui était intéressant, c'était de savoir qu'elle ne produit aucun dégagement de HCl . J'avais donc lieu de croire que, par cette méthode, j'obtiendrais l'éther-oxyde de la chlorométhylène.

A $1/5$ de molécule de SO^2Cl^2 , j'ajoute $1/5$ de molécule d'épiméthylène,



bien sèche. L'addition se fait sans dégagement gazeux. J'ai essayé d'isoler le chlorosulfate de la chlorométhylène ainsi obtenu. Je n'ai pu y réussir. A la distillation, vers 100° sous 22 mm., il se décompose avec départ d'un gaz extrêmement abondant.

Pour obtenir l'éther-oxyde, je recommence l'addition à $1/5$ de molécule de SO^2Cl^2 de $1/5$ de molécule d'épiméthylène. L'addition terminée, j'ajoute un autre cinquième de molécule d'épiméthylène et je chauffe au bain-marie. Vers 50° , le liquide brunit sans dégagement gazeux. J'ajoute alors dans le ballon $3/5$ de molécule de chlorométhylène, pensant que le sulfate neutre de chlorométhylène est formé et qu'il va réagir sur la chlorométhylène. Mais quand la température atteint 90° , il sort un gaz brûlant avec une flamme verte, probablement CH^3Cl . Puisqu'il n'y a pas de formation de HCl , j'attribue l'apparition de ce gaz

à une décomposition du chlorosulfate de chlorométhylène. On n'a donc pas, comme je l'ai cru d'abord, déplacement du groupe OCH_3 par HCl . Je continue néanmoins à chauffer jusqu'à 120° - 125° pendant quinze heures. Le dégagement de gaz diminue avec le temps de chauffe. A la distillation, on n'obtient aucun point fixe. Après de nombreux essais, j'ai abandonné l'espoir d'obtenir l'éther-oxyde de ce corps.

Avec l'épiéthylène, on a les mêmes phénomènes. J'ai essayé l'épiamylène. On part de la chloroamylène qu'on traite par NaOH .

C'est un liquide incolore, d'odeur amylique agréable, plus léger que l'eau. Ebullition 79° - 81° sous 20 mm.

L'épiamylène est additionnée à SO_2Cl_2 . L'addition faite, on ajoute la chloroamylène et on chauffe dix heures à 120° - 130° . Le dégagement gazeux est insignifiant. Après lavage à l'eau et neutralisation par CO_3NaH , on distille. On recueille une forte portion de chloroamylène, puis un liquide que je n'ai pu faire passer à point fixe. Il semble bouillir sous 20 mm., entre 190° et 220° . C'est un corps huileux, jaunâtre, d'odeur âcre. La réfraction moléculaire de ce liquide est assez concordante avec celle de l'éther-oxyde chloroamylique : 90,03 au lieu de 90,65. Mais la cryoscopie et l'analyse du chlore ont été si peu encourageantes, que je n'ai pas cru devoir m'arrêter à de nouvelles préparations de ce corps.

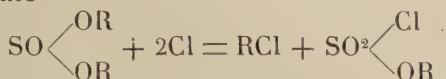
Ces recherches étaient terminées et mises en ordre quand parut, en septembre 1929, une nouvelle note de LEVAILLANT (56) sur la production des sulfates d'alcool.

Il prépare d'abord le sulfite neutre d'alcool par le chlorure de thionyle. La réaction a lieu à 0° , avec un rendement de plus de 75 %. Il fait ensuite passer un courant de chlore dans le sulfite chauffé : on a

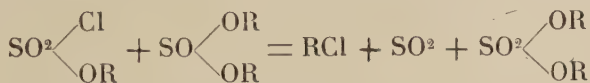
(56) LEVAILLANT. *C. R.*, t. 189, p. 465.

dégagement SO^2 et d'un carbure chloré. Il reste dans l'appareil le sulfate neutre.

Le chlore a produit d'abord, avec le sulfite, un chlorosulfate



Le chlorosulfate réagit ensuite sur une autre molécule de sulfite,



Cette méthode, appliquée aux composés étudiés dans ce dernier chapitre, chlorométhylène, chloroéthylène, donnerait peut-être des résultats plus intéressants que ceux que j'ai obtenus.

TROISIÈME PARTIE

Condensation des éthers-oxydes mixtes avec le malonate d'éthyle

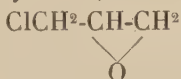
C'est un fait classique que les fonctions portées par des carbones placés en position 1-4, dans une chaîne linéaire, réagissent l'une sur l'autre avec une très grande facilité. Par exemple, les acides-alcools 1-4 sont isolés très difficilement, la lactonisation s'effectuant souvent à la température ordinaire.

Ayant réussi à bloquer la fonction alcool des dihalohydrines $XCH^2-CHOH-CH^2X'$ par une fonction éther-oxyde, j'ai condensé ces éthers avec le malonate d'éthyle sodé, de manière à obtenir



et le diacide $XCH^2-CHOR-CH^2-CH(COOH)^2$. La lactonisation ne se fait plus : car la fonction éther-oxyde empêche, grâce à sa stabilité, la réaction de l'H acide sur le groupement OR.

Un seul essai de ce genre dans la série oxygénée des corps en C^3 a été fait, à ma connaissance : celui de TRAUBE et LEHMANN (57). Ces chimistes ont condensé l'épichlorhydrine,

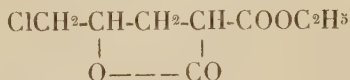


(57) TRAUBE et LEHMANN. *D. Ch. G.*, t. 34, p. 1977.

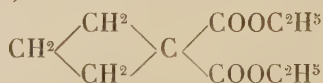
avec le malonate d'éthyle sodé : ils admettent qu'il s'est d'abord formé le composé sodé,



Mais, quand ils eurent fait réagir SO_4H^2 pour libérer la fonction alcool, ils isolèrent non pas le diéther-sel-alcool, mais la lactone

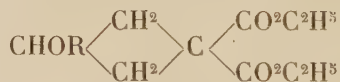


Beaucoup de chimistes (58) ont employé la condensation avec le malonate du chlorobromure et du dibromure de triméthylène pour arriver à une chaîne cyclo-butanique,



Personne ne semble avoir songé à remplacer, dans cette condensation, les composés triméthyléniques par la chlorobromhydrine ou la dibromhydrine symétriques. Elles auraient d'ailleurs conduit probablement à la production de la lactone de TRAUBE et LEHMANN ou à la lactone brômée, l'alcalinité du milieu faisant apparaître l'épichlorhydrine ou l'épibromhydrine.

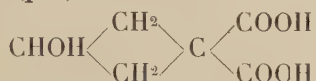
Mais si on prend les éthers-oxydes de ces halohydrines, on empêche cette apparition d'oxydes d'éthylène et on a un noyau oxy-cyclo-butanique.



Le passage effectué de l'éther-sel à son acide, ce

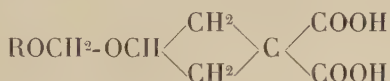
-
- (58) PERKIN. *D. Ch. G.*, t. 16, p. 1787 et seq.
 KIJNER. *J. Soc. Phys. Ch. R.*, t. 37, p. 507-509.
 ZELINSKY et GUTT. *D. Ch. G.*, t. 40, p. 4744.
 BLAISE et KOHLER. *Bull. Soc. Ch. (4)*, t. 5, p. 686.
 DOX et YODER. *Am. Chem. S.*, t. 43, p. 677.

qui est facile, il était intéressant de changer l'éther-oxyde en alcool. En effet, le noyau cyclo-butanique ne causerait-il pas un empêchement stérique à la réaction de la fonction alcool sur l'une des fonctions acides; en d'autres termes, l'existence d'un acide-alcool 1-4 cyclo-butanique,



ne serait-elle pas possible? Nous verrons qu'il en est bien ainsi.

Pour faire apparaître la fonction alcool dans le noyau tétraméthylénique, j'ai remplacé l'éther-oxyde par un formal



La fonction formal s'hydrolyse très facilement par ébullition avec l'eau légèrement acidulée; le noyau tétraméthylénique est conservé, ce qui n'aurait peut-être pas lieu si on faisait réagir l'acide iodhydrique pour éliminer l'éther-oxyde. D'ailleurs, les formals sont plus faciles à préparer que les éthers-oxydes.



CHAPITRE PREMIER

Acide chloro-1-méthoxy-2-butane dicarbonique-4-4



Ether diéthylique



On condense à la manière ordinaire l'éther chlorobromé $\text{ClCH}^2\text{-CHOCH}^3\text{-CH}^2\text{Br}$ avec le malonate d'éthyle monosodé. $1/2$ atome de Na, dissous dans l'alcool absolu, est versé dans 90 gr. de malonate. On évapore l'alcool au bain-marie. Cela fait, on ajoute d'un seul coup 95 gr. d'éther méthylique de la chlorobromhydrine ; l'échauffement est nul. On mélange avec soin les produits et on chauffe au bain-marie bouillant. Peu à peu se dépose NaBr. Au bout de six heures de chauffe, la réaction du liquide est encore légèrement alcaline. On reprend par un peu d'eau pour dissoudre NaBr et on neutralise l'alcalinité.

La couche insoluble, après les traitements habituels, est rectifiée sous 13 mm. On recueille 40 gr. d'un produit de point d'ébullition fixe. Le rendement est assez faible, 30 %, si on ne tient pas compte du malonate et de l'éther récupérés.

Le chloro-1-méthoxy-2-butane-dicarbonat-d'éthyle-4-4 est un liquide incolore, d'odeur faible.

Ebull. 157° sous 13 mm.

Densité à 13° = 1,135. $n_d = 1,44682$.

Réf. mol. : calculée 62,85; trouvée 63,11.

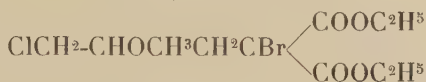
Dosage de Cl :

Matière = 0,3741. Ag employé = 0,1501.

Cl % : calculé 13,32; trouvé 13,01.

J'aurais pu, à l'aide de cet éther, préparer l'alcool correspondant $\text{ClCH}^2\text{-CHOH-CH}^2\text{-CH}(\text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5)^2$. Je ne l'ai pas fait; il aurait évidemment donné la lactone de TRAUBE et LEHMANN.

Composé bromé



L'hydrogène actif du malonate d'éthyle et de tous ses dérivés alcoylés possédant le groupe



peut être remplacé non seulement par Na, mais aussi par du chlore ou par du brôme. L'éther-oxyde,



a conservé cette propriété.

Dans 52 gr. d'éther-oxyde méthylique, soit environ 1/5 de molécule, on met une trace d'iode, puis peu à peu, en agitant énergiquement, du brôme, qui se décolore instantanément : en même temps se dégagent des fumées de HBr. Pour empêcher l'action de cet hydracide sur la fonction éther-oxyde, on maintient le flacon à la température de 20° à 25°. Quand 2/5 d'atomes de Br ont été introduits, soit 32 gr., on abandonne à lui-même le liquide pendant quelque temps, puis on le lave et on le neutralise par CO^3Na^2 et, enfin, on enlève l'excès de Br par l'hyposulfite de soude. On rectifie sous 13 mm. Rendement 72 %.

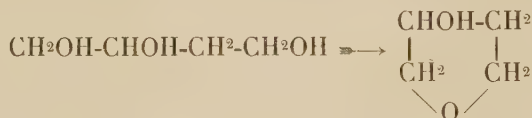
Le chloro-1-méthoxy-2-bromo-4-butane-dicarbonat d'éthyle-4-4 est un liquide incolore, huileux, se colorant peu à peu en jaune.

Ebull. 178°-180° sous 13 mm.

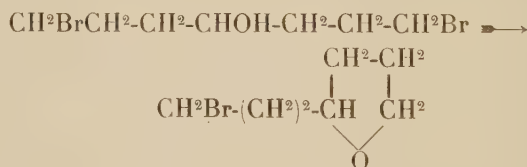
Densité à 15° = 1,393. $n_d = 1,47544$.

Réf. mol. : calculée 70,5; trouvée 70,11.

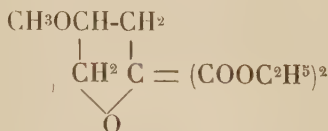
PARISELLE (59), en chauffant avec de l'eau le tribromobutane, $\text{BrCH}^2\text{-CHBr-CH}^2\text{-CH}^2\text{Br}$, a obtenu l'oxyhydrofurfurane. Par la saponification aqueuse apparaissent trois fonctions alcool. Mais les deux fonctions placées en 1-4 se déshydratent immédiatement.



HAMONET (60) a eu une réaction du même genre, avec le dibromo-1-7-heptanol-4 : à la distillation ce composé se décompose en bromopropyl-2-tétrahydrofurfurane,



Il est donc probable qu'en traitant par l'eau $\text{ClCH}^2\text{-CH(OCH}^3\text{)-CH}^2\text{-CBr(COOC}^2\text{H}^5\text{)}^2$, les deux halogènes en position 1-4 engendreraient le noyau furfuranique,

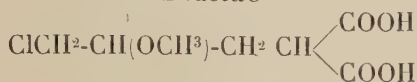


(59) PARISELLE. *An. Phys. et Chim.* (8), t. 24, p. 343.

(60) HAMONET. *An. Chim.* (9), t. 10, p. 19.

Mais l'étude de ce corps nous aurait entraîné au delà des limites que nous nous sommes fixées.

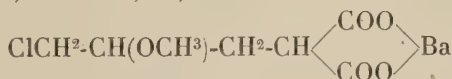
Diacide



J'ai essayé de l'obtenir par saponification de l'éther-sel diéthylique. Cet éther est mis à bouillir avec HCl à 50 %. Après cinq heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, presque tout le liquide insoluble est disparu. On décante pour recueillir la couche aqueuse, qu'on lave à l'éther pour enlever les traces d'huile. On évapore au bain-marie jusqu'à sec, afin d'éliminer tout HCl : on reprend le résidu par l'eau.

Cette solution ne précipite pas par Ba, Ag, Cu, Pb. Pour en retirer l'acide pur, je fais le sel de Ba et j'essaie de le faire cristalliser. On obtient par évaporation une sorte de gelée amorphe. Ni l'alcool, ni l'éther, ni le chloroforme, ni l'acétate d'éthyle ne la dissolvent. Je reprends de nouveau par peu d'eau et à la solution j'ajoute de l'alcool : de nouveau apparaît une gelée translucide. Pour la dessécher, je la mets dans le vide sulfurique. Au bout de quelques jours se forment, sur les bords du cristalliseur, des cristaux arborescents. Il faut attendre plusieurs semaines avant d'avoir une prise en masse totale. Le sel de Ba est donc très soluble dans l'eau qu'il retient énergiquement.

Mais le dosage de Ba de ce sel montre qu'il est bien loin d'être pur. On trouve pour deux opérations, Ba % : 49,58 et 50,16;



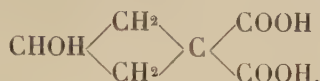
demande 39,65. On a donc un mélange et, dans ce mélange, un composé riche en Ba. La saponification a peut-être été faite, non seulement sur les deux

groupes éthyliques, mais en plus sur le chlore et l'éther-oxyde méthylique a pu être converti en alcool. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que la baryte, mise pour faire le sel de Ba ait donné, avec ces fonctions alcools, des composés d'addition qui relèvent le pourcentage en Ba. Malgré de nombreux essais de cristallisation, je n'ai pu arriver à un résultat satisfaisant. Nous rencontrerons les mêmes difficultés dans la saponification des éthers cyclo-butaniques.



CHAPITRE II

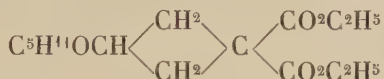
Acide oxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3



ARTICLE PREMIER

Dérivés amyloxy-cyclo-butaniques

Amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonate d'éthyle-3-3



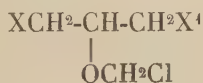
Préparé par le malonate d'éthyle et l'éther dibromé



J'ai choisi pour ce genre de condensation l'éther-oxyde amylique, parce qu'il s'obtient facilement et avec de bons rendements. On a vu en effet, dans la deuxième partie (chap. II, 1^{re} section, art. II), que les éthers-oxydes propyliques formés par action de



sur un éther méthylique chloré



étaient difficiles à purifier, ces éthers-oxydes ayant

sensiblement le même point d'ébullition que leur alcool.

J'aurais pu prendre les éthers-oxydes éthyliques. Ils bouillent une dizaine de degrés au-dessous de l'alcool correspondant. Mais il faut les préparer par l'iodure de méthyle. Pour éviter l'emploi coûteux de l'iodure, j'ai préféré me servir, afin d'avoir le composé magnésien, du chlorure de butyle qu'on trouve dans le commerce à bon compte et qui se conserve sans altération. L'éther-oxyde amylique a, de plus, l'avantage de bouillir 40° environ au-dessus de son alcool.

La condensation de l'amyloxy-dibromo-propane avec le malonate disodé a été faite en deux temps.

Quand on a chauffé au bain-marie bouillant, pendant trois heures, un mélange d'une molécule d'éther amylique avec une molécule de malonate monosodé, on laisse refroidir la masse et on y introduit le deuxième atome de sodium dissous dans l'alcool. Après une demi-heure de repos, pour permettre à la sodation de s'effectuer, on chauffe pour faire évaporer l'alcool et on prolonge l'action du bain-marie bouillant pendant trois heures.

Le rendement en amyloxy-1-cyclobutane-dicarbonate d'éthyle-3-3 est de 45 à 50 %.

C'est un liquide incolore, d'odeur amylique.

Ebull. 175° sous 12 mm.

Densité à 15° = 1,011. $n_d = 1,44361$.

Réf. mol : calculée 74,22; trouvée 75.

Malgré plusieurs rectifications, j'ai toujours trouvé une exaltation d'environ 0,8. On la rencontre d'ailleurs dans tous les composés oxy-cyclo-butaniques que j'ai préparés.

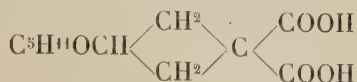
Dosage de C et de H :

Subst. = 0,1069; $\text{CO}_2 = 0,2465$; $\text{H}_2\text{O} = 0,0816$.

Cl % : calculé 62,93; trouvé 62,88.

H % : calculé 9,09; trouvé 8,42.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3



L'éther-sel éthylique de cet acide, préparé comme il vient d'être dit, n'ayant pas d'halogène, et la fonction éther-oxyde étant stable en milieu alcalin, sa saponification par une base alcaline devrait se passer normalement.

28 gr. d'éther sont mis à digérer avec une solution de KOH à 30 % (20 gr. de KOH dans 45 gr. d'eau). Au bout de cinq heures d'ébullition à l'ascendant, la couche huileuse insoluble a disparu. Après refroidissement on lave le liquide à l'éther, pour enlever les traces de composé non saponifié et on décante.

La solution aqueuse, contenant le sel de sodium de l'acide cherché, est refroidie par de la glace et saturée par un courant de gaz chlorhydrique : par cette méthode on empêche une dilution trop forte. Il se dépose rapidement KCl et, en même temps, apparaît une couche huileuse de couleur ambrée; on la recueille par décantation. Il est inutile de traiter la couche aqueuse par un solvant. Nous verrons plus loin que le sel de cuivre de l'acide cyclo-butanique est insoluble dans l'eau; or, l'addition à cette couche d'acétate de cuivre n'y fait apparaître aucun louche.

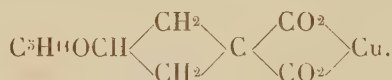
L'acide brut ainsi extrait peut servir de matière première pour les dérivés décrits dans la suite. Mais pour l'avoir pur, on le fait cristalliser. L'apparition de cristaux est capricieuse. Je n'ai réussi qu'une seule fois à les obtenir. L'huile venue de la décomposition du sel de soude par HCl gazeux est diluée dans l'éther. Après dessiccation par SO^4Na^2 , on évapore l'éther, puis on chauffe le résidu dans le vide au bain-marie bouillant, pour achever la dessiccation. Par addition d'éther anhydre, l'huile s'est prise en cristaux. Ces cristaux ont été employés à faire le sel de cuivre décrit plus loin, dont l'analyse indique bien

qu'on a l'acide cherché. Malgré de nombreux essais, je n'ai pu dans la suite obtenir de nouveaux cristaux et l'huile brute donne à l'analyse des résultats qui ne sont pas concordants.

L'acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3, cristallise en paillettes blanches, soyeuses, solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool fort, dans l'éther anhydre. Les sels de Cu, de Ag, de Ca sont insolubles dans l'eau.

Pour être bien certain de l'existence de cet acide, j'en ai préparé plusieurs dérivés qu'on peut purifier, soit par distillation, soit par cristallisation. Leurs analyses conduisent toutes à la même masse moléculaire.

Amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonate de Cu 3-3



On dissout l'acide dans très peu d'eau et on verse la solution dans une solution saturée d'acétate de Cu. On obtient un précipité bleu-vert, floconneux, insoluble dans l'alcool même chaud. Je n'ai pu trouver un solvant qui permet de le faire cristalliser. Pour avoir un sel propre, il est donc nécessaire d'employer l'acide cristallisé : après lavage à l'eau et à l'alcool, on a un produit pur.

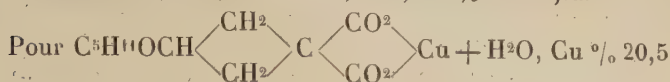
C'est une poudre amorphe, bleu-verte. Quand on la chauffe vers 150°, elle devient violette et garde cette couleur si on la conserve dans un dessiccateur : au premier contact avec l'air, elle reprend sa couleur bleu-verte. Ces changements de couleur indiquent donc que le sel s'hydrate. Les analyses suivantes vont confirmer cette hypothèse.

Si on dose le cuivre d'échantillons laissés à l'air libre, les analyses ne sont pas concordantes.

Le sel mis à l'étuve pendant quatre heures, à 110°. 120°, donne les résultats qui suivent :

Matière = 0,0535; CuO = 0,0138; Cu % = 20,60.

Matière = 0,1930; CuO = 0,0501; Cu % = 20,72.



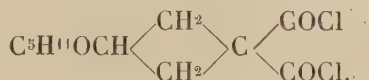
Après passage à l'étuve à 150° :

Matière = 0,2565; CuO = 0,0695; Cu % = 21,63.

Matière = 0,1436; CuO = 0,0384; Cu % = 21,37.

Le sel anhydre demande Cu % : 21,81.

Chlorure de l'acide amyloxy-cyclo-butane-dicarbonique



Les chlorures d'acide malonique substitué sont peu nombreux : ils ont tous été faits par action de PCl_5 sur l'acide correspondant. Pour avoir un rendement convenable en chlorure de l'acide malonique, AUGER (61), emploie le chlorure de thionyle. C'est ce dernier que j'ai choisi : il a l'avantage de ne pas donner de sous-produits solides ou liquides, comme le fait PCl_5 , et de s'éliminer facilement quand la réaction est terminée, grâce à son point d'ébullition assez bas, 78°.

30 gr. d'acide brut, soit 1/7 de molécule, sont mis dans 2/7 de molécule de chlorure de thionyle, soit 34 gr., plus un léger excès pour compenser les pertes dues à l'évaporation. Au-dessus du ballon, on dispose un réfrigérant ascendant avec récipient à lessive de soude. La réaction s'amorce vers 30° et reste très régulière. Quand le dégagement de SO_2 et de HCl cesse, on porte le bain-marie à l'ébullition sans réfri-

(61) AUGER, *An. Phy. et Chim.* (6), t. 22, p. 345.

gérant, pour chasser les gaz dissous et sans changer de ballon on distille dans le vide. On recueille, sous 15 mm., entre 140° et 155°, 20 gr. de dichlorure : le rendement est de plus de 50 %, sans tenir compte des portions de tête ayant distillé entre 80° et 140° sous la même pression. On les utilisera dans la suite.

Le dichlorure est un liquide huileux, de couleur ambrée, d'odeur spéciale un peu piquante, fumant à peine à l'air.

Ebull. 143°-145° sous 15 mm.

Analyse du chlore :

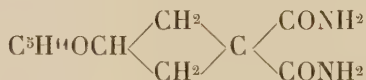
Matière = 0,1883; Ag = 0,1525; Cl % = 26,60.

Matière = 0,2140; Ag = 0,1718; Cl % = 26,68.

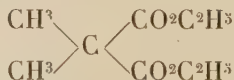
Cl % : calculé 26,59.

Il est intéressant de constater que, ni le groupe éther-oxyde, ni le noyau cyclo-butanique n'ont été altérés par HCl et qu'il ne s'est pas formé de lactone.

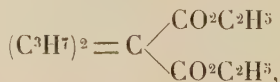
Diamide



FISHER et DILTHEY (62) ont démontré que, lorsqu'on traite par l'ammoniaque les éthers éthyliques de l'acide malonique disubstitué, on n'obtient pas l'amide, ou elle ne se fait qu'avec des rendements très faibles. Ainsi, l'éther



ne donne que 2,6 % d'amide.

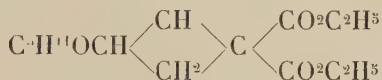


(62) FISCHER et DILTHEY. *D. Ch. G.*, t. 35, p. 851 et seq.

après soixante jours de contact avec une solution d'ammoniaque aqueuse, ne produit aussi que 2,6 % d'amide. De ces faits, ils tirent la conclusion suivante : la transformation d'un groupe $\text{— CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ en — CONH^2 , par action de l'ammoniaque, est donc facilitée par la présence d'un CH^2 ou d'un CH dans le voisinage du carboxéthyle.

M^{lle} FREYLLON (63) prépare la diamide par action de l'ammoniaque sur l'isobutylmalonate d'éthyle, réaction qui ne réussit plus, même après un contact de plus d'une année, avec la solution ammoniacale du diisobutylmalonate de méthyle.

Comme le fait prévoir la règle de FISHER et DILTHEY, l'éther éthylique



ne précipite pas par NH^3 . Je traite donc les produits de tête, $80^\circ\text{--}140^\circ$, de la préparation précédente du dichlorure, de la façon suivante :

Dans une solution concentrée de NH^3 , je verse goutte à goutte le dichlorure tout en refroidissant. La réaction est très énergique : chaque goutte fait entendre un bruit de fer rouge plongé dans l'eau. On entretient la concentration en NH^3 par un courant de ce gaz. La diamide précipite sous forme d'une poudre blanche. On la purifie par l'alcool bouillant.

Lamelles nacrées, insolubles dans l'eau, dans l'alcool froid.

Fusion au Maquenne : $177^\circ 5$.

Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) [64] :

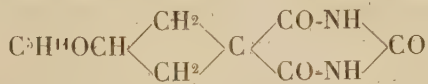
Subst. = 0,2080. N = 0,0264.

N % : calculé 12,28 ; trouvé 12,71.

(63) FREYLLON. *An. Ch. et Ch.* (8), t. 20, p. 645.

(64) Pour cette analyse et les suivantes, la matière a été attaquée, selon la méthode de WUNDER et LASEAR, par SO_4H^2 , en présence d'anhydride vanadique. *An. Ch. Anal.*, t. 19, p. 329.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane barbiturique



Le dichlorure réagit sur l'urée comme le chlorure de l'acide malonique.

On chauffe au bain-marie une portion de dichlorure brut avec la quantité équivalente d'urée, jusqu'à ce que HCl ne se dégage plus. On a alors une masse cristalline qu'on purifie par l'alcool bouillant.

Lamelles nacrées, insolubles dans l'eau froide.

Fusion au Maquenne : 222°-223°.

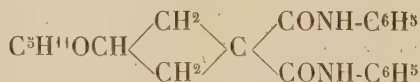
Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :

Matière = 0,2174. N = 0,0252.

N % : calculé 11,02; trouvé 11,60.

On sait que les dérivés alcoylés de l'acide barbiturique ont des propriétés hypnotiques d'autant plus fortes que les radicaux substitués sont plus lourds. Ainsi, l'acide diéthyl-barbiturique est bien plus hypnotique que le dérivé diméthylé. Quelles propriétés aurait une malonylurée sur laquelle est greffé un noyau cyclique portant une fonction éther-oxyde qu'on pourrait d'ailleurs remplacer par une fonction alcool? Les recherches de ce genre ne peuvent être faites que par des spécialistes et dans un laboratoire de chimie pharmaceutique.

Dianilide



2 gr. de chlorure d'acide, soit 1/100 de molécule, sont traités de la manière suivante.

On dissout 4/100 de molécule d'aniline dans deux fois son volume d'éther anhydre et dans la solution on verse doucement le chlorure; la réaction est très

vive ; l'éther en ébullition reflue, grâce à un bon réfrigérant. La réaction terminée, on chasse l'éther : il reste un solide, mélange de chlorhydrate d'aniline et de dianilide. On lave à l'eau, pour éliminer le chlorhydrate jusqu'à ce que l'acide chromique ne donne plus, avec l'eau, la réaction du noir d'aniline. Le produit insoluble est purifié par cristallisation dans l'alcool.

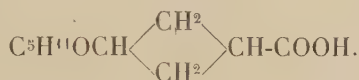
Fines aiguilles, blanches, soyeuses. Fusion 175°.

Analyse de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :

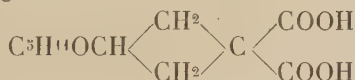
Subst. = 0,3409. N = 0,0235.

N % : calculé 7,36 ; trouvé 6,91.

Acide amyloxy-1-cyclo-butane carbonique-3



Le diacide



est chauffé au bain de paraffine : le thermomètre, plongé dans le liquide, marque 120° ; un abondant dégagement de CO² se manifeste. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il cesse. Il reste un liquide huileux, ayant une réaction acide. On le purifie par distillation, qui se fait sans décomposition sensible.

Ebull. 164°-166° sous 10 mm.

Densité = 1,003 ; n_d = 1,45412.

Réf. mol. : calculée 49,36 ; trouvée 50,21.

L'exaltation est donc 0,85.

Cet acide est un liquide gras, d'odeur faible, insoluble dans l'eau, ne précipitant pas par les sels de Cu, de Ca : il a donc des propriétés physiques très différentes de celles du diacide.

Le sel d'argent étant insoluble, je l'ai employé pour doser cet acide.

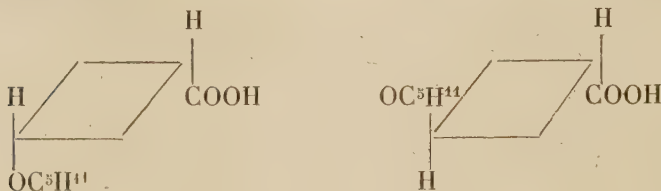
Subst. = 0,2330 ; Ag = 0,0866.

Subst. = 0,3056 ; Ag = 0,1132.

Ag %, calculé pour $C^3H^{11}OCH \begin{matrix} \diagup CH^2 \\ \diagdown CH^2 \end{matrix} CH-COOAg$, 36,83.

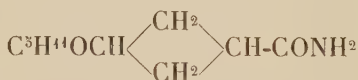
Trouvé : 37,21, 37,04.

L'acide amyloxy-1-cyclo-butane carbonique-3 peut évidemment se présenter sous les deux formes isomères *cis* et *trans*



Nous montrerons plus loin, art. III, que même dans le cas où la fonction éther-oxyde est remplacée par une fonction alcool, et où la fonction alcool est le plus près possible de la fonction acide, isomère *cis*, ces deux fonctions ne réagissent pas l'une sur l'autre. L'aptitude réactionnelle des deux fonctions dans la forme *cis*, ne peut donc servir ni à la caractériser, ni à l'isoler. Une étude approfondie de cet acide alcool résoudrait peut-être cette difficulté. Nous la remettons à plus tard.

Amide



L'acide est traité par le chlorure de thionyle, de la même manière que le diacide : la réaction s'amorce vers 50°. Le liquide, chlorure de l'acide, bout sous 14 mm., vers 100°-120°. Je l'ai employé brut à faire l'amide.

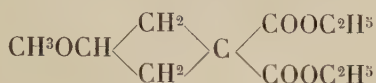
Par cristallisation dans l'alcool on obtient des lamelles nacrées, de fusion 131°-132°.

Dosage de l'azote (Kjeldahl-Wunder) :

Subst. = 0,3815. N = 0,0289.

N % : calculé 7,56; trouvé 7,58.

Méthoxy-1-cyclo-butane-dicarbonat d'éthyle-3-3

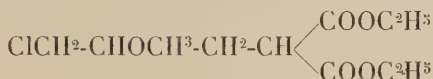


La purification de ce corps, préparé par



est pénible.

L'éther méthylique dibromé bout 42° plus bas que l'éther amylique correspondant. L'amyloxy-cyclo-butane-dicarbonat d'éthyle ayant comme point d'ébullition 175° sous 12 mm., le méthoxy devrait bouillir vers 135° sous la même pression. Le composé linéaire



distille à 157°. Comme il a dû s'en former, sa présence rend le fractionnement difficile. Pour avoir un point fixe, je laisse la portion 130°-140° en contact pendant deux jours avec KOH solide. J'obtiens alors un liquide possédant les caractères suivants :

Ebull. 130° sous 10 mm.

Densité à 13° = 1,076; $n_d = 1,441$.

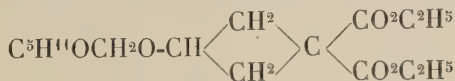
Réf. mol. : calculée 55,75; trouvée 56,42.

L'exaltation est de 0,67.

ARTICLE II

Formal amylique

de l'oxy-1-cyclo-butane-dicarbonat d'éthyle-3-3

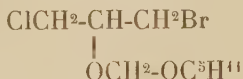


La synthèse de ce formal est faite exactement de

la même manière que celle de l'éther-oxyde amylique, décrite dans l'art. I^{er} : on remplace

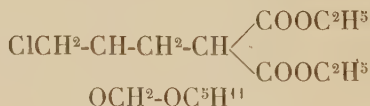


par le formal amylique chlorobromé



Le produit de la réaction a été rectifié sous 18 mm. On recueille d'abord un peu de malonate, très peu de formal, puis, entre 190°-195°, le formal cherché avec un rendement de 60 %. Il est remarquable qu'on puisse distiller ce formal mixte à une température aussi élevée, sans décomposition sensible.

Le résidu recueilli entre 210° et 240° sous la même pression ne peut être rectifié : il y a décomposition à chaque tour de distillation et changement de point d'ébullition. Je pensais rencontrer dans ce résidu



Ce composé ne doit pas être distillable sous 18 mm. En effet, en combinant un équivalent de formal amylique chlorobromé avec un équivalent de malonate monosodé pour obtenir le chlorure ci-dessus donné, j'ai eu les mêmes ennuis à la rectification.

Le formal amylique du cyclo-butanol-dicarbonat d'éthyle est un liquide incolore, huileux, d'odeur amylique.

Ebull. 190°-195° sous 18 mm.

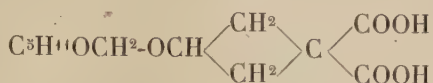
Densité à 14° = 1,04. $n_d = 1,44481$.

Réf. mol. : calculée 80,48; trouvée 80,83.

Cryoscopie dans l'acide acétique.

P.M. : calculé 316; trouvé 310.

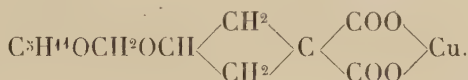
Formal amylique
de l'acide oxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3



Après saponification de l'éther diéthylique, on traite le liquide résultant par HCl gazeux, en ayant soin de refroidir par un bon mélange de glace et de sel, pour empêcher la coupure de la fonction formal.

On opère ensuite exactement comme dans la préparation du diacide éther-oxyde amylique. Les mêmes phénomènes se sont présentés. Cristallisation : les cristaux ont servi à faire le sel de Cu. Puis, aux essais suivants, aucune cristallisation, malgré amorçage par de petits cristaux.

Sel de Cu de l'acide



Même méthode que pour obtenir le sel amyloxy. Il en a la même couleur bleue à l'état hydraté, violette à l'état anhydre.

Analyse de Cu :

Matière = 0,2213; CuO = 0,0522; Cu % = 18,85.

Matière = 0,2416; CuO = 0,0568; Cu % = 18,78.

Cu %, calculé pour le sel à 1H₂O = 18,72.

Après passage à l'étuve à 150°, on a :

Matière = 0,1798; CuO = 0,044; Cu % = 19,55

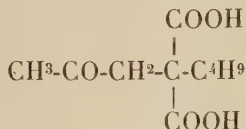
Matière = 0,4421; CuO = 0,1092; Cu % = 19,74.

Cu %, calculé pour le sel anhydre : 19,77.

Remarque sur la saponification des éthers
des dérivés du cyclo-butanol-dicarbonique

Nous avons vu, dans les deux articles précédents, qu'il est très difficile d'isoler à l'état pur l'acide amyloxy-1-cyclo-butane-dicarbonique-3-3 et l'acide

formal. GAULT et SALOMON (65) ont eu les mêmes difficultés, dans la préparation de l'acide isobutylacétyl-malonique,

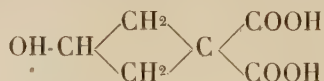


par saponification de son éther.

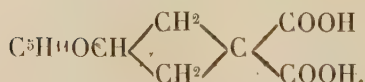
Ils attribuent leur insuccès à un empêchement stérique, « comme on en rencontre plusieurs exemples dans la série malonique et isosuccinique. » Ils citent à l'appui de leur remarque plusieurs expériences de chimistes; la saponification n'est pas toujours complète et même il y a souvent perte partielle de CO^2 . Il n'est donc pas étonnant que le noyau cyclo-butanique apporte à la saponification normale les mêmes empêchements que la présence de radicaux alcooliques substitués; l'éther non saponifié, l'éther-acide, par leur viscosité, s'opposeraient à la formation des cristaux du diacide.

ARTICLE III

L'acide cyclo-butanol-1-dicarbonique-3-3



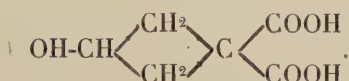
Hydrolyse du formal



On emploie l'acide brut isolé après saponification du formal amyloxy-diéthylique.

(65) GAULT et SALOMON. *An. Chim.* (10), t. 2, p. 169.

Un formal traité par l'eau acidulée donne ordinairement ses deux alcools : on devrait donc obtenir l'alcool amylique et le diacide alcool,



On soumet le formal amylique de l'oxy-cyclobutane-dicarbonique à une ébullition de cinq heures, avec de l'eau très légèrement acidulée par SO^4H^2 . On a toujours deux couches. La couche insoluble dans la couche aqueuse est isolée et rectifiée; on recueille deux fractions, l'une bouillant à 130° , l'autre à 205° .

La première a tous les caractères de l'alcool amylique : point d'ébullition, odeur.

Densité à $18^\circ = 0,818$. $n_d = 1,4076$.

Les auteurs donnent pour $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$:

Densité = $0,814$. $n_d = 1,4096$.

Réf. mol. : trouvée $26,52$; calculée $26,81$.

La deuxième portion est le formal symétrique



Sa densité à 15° est $0,842$. ARNHOLD, qui a préparé ce formal, donne D à $21^\circ = 0,835$. La réfraction moléculaire trouvée est $55,768$; la théorie demande $56,284$. Malgré la différence de $0,516$ un peu forte, il semble qu'il n'y ait aucun doute à avoir sur l'existence du formal symétrique amylique.

Il se formerait de la façon suivante :

Le premier temps de l'hydrolyse donne avec du formol CH^2O les deux alcools. Mais l'alcool amylique est insoluble dans l'eau, tandis que l'alcool cyclobutane-dicarbonique y est très soluble, comme nous le verrons plus loin. On a donc dans les deux couches deux réactions différentes. Dans la couche amylique,

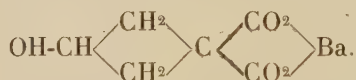
le formol CH_2O , sous l'influence catalytique de l'acidité, réagit sur l'alcool pour donner l'équilibre :



L'eau s'éliminant dans la couche soluble, l'équilibre se fait surtout dans le sens de gauche à droite.

Au contraire, dans la couche aqueuse, l'eau formée par la réaction ne fait qu'augmenter la très grande quantité mise pour l'hydrolyse, si bien que l'équilibre se fait totalement dans le sens de droite à gauche, c'est-à-dire qu'il ne se forme pas ou presque pas de formal symétrique cyclo-butanique; l'acide cyclobutanol-dicarbonique résultant de la coupure reste inaltéré.

Sel de Baryum



La couche aqueuse recueillie après hydrolyse du formal indique une réaction fortement acide, qui ne peut être donnée par la petite quantité de SO^4H^2 mise pour l'hydrolyse. On neutralise par de l'eau qu'on a saturée de baryte à l'ébullition. Après repos, on filtre pour éliminer la petite quantité de SO^4Ba ; on lave le précipité avec très peu d'eau bouillante qu'on ajoute à la liqueur filtrée. Par l'évaporation au bain-marie se déposent des cristaux de sel de Ba. On les purifie par cristallisation dans l'eau.

Fines aiguilles incolores, très réfringentes, solubles dans l'eau.

Dosage de Ba :

Matière = 0,2745; SO_4Ba = 0,1834; Ba % = 39,33.

Matière = 0,1960; SO_4Ba = 0,1303; Ba. % = 39,13.

Le sel $\text{CHOH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CO}_2 \\ \diagdown \text{CO}_2 \end{array} \text{Ba}$ contient 46,44 % de Ba.

Cette différence de pourcentage de Ba doit être due à de l'eau de cristallisation.

Les aiguilles transparentes du sel sont chauffées deux heures à l'étuve, à 140°; elles perdent leur forme cristalline. Les analyses de Ba donnent alors les résultats suivants :

Matière = 0,2707; SO₄Ba = 0,2117; Ba % = 46,04.

Matière = 0,2231; SO₄Ba = 0,1754; Ba % = 46,28.

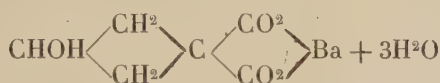
Ba %, calculé pour le sel anhydre : 46,44.

Dosage de l'eau de cristallisation :

Matière = 0,5177; H₂O = 0,0784; H₂O % = 15,13.

Pour 3H₂O, on trouve : H₂O % = 15,45.

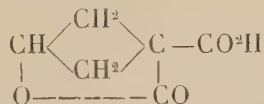
La formule du sel de Ba est donc :



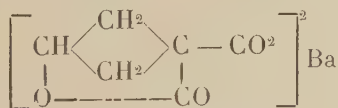
qui contient Ba % : 39,32.

Les premières analyses des aiguilles hydratées avaient donné : Ba % = 39,33 et 39,13.

Nous pouvons donc déjà admettre que l'acide de ce sel ne se lactonise pas. En effet, supposons qu'au cours de l'hydrolyse du formal, quand l'acide-alcool prend naissance, la température d'ébullition ait provoqué la lactonisation :



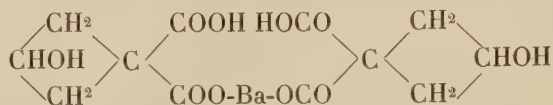
Cette lactone-acide, traitée par Ba(OH)², aurait donné le sel



Il ne contient que 32,75 % de Ba.

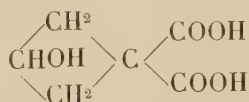
Mais, pendant l'évaporation au bain-marie, la liaison lactonique a pu s'ouvrir. Comme la neutralisation de l'acidité par Ba(OH)² a été faite avant cette

évaporation, c'est-à-dire sur l'acide-lactone, on aurait recueilli des cristaux de sel acide de Ba, soit



Son pourcentage en Ba est bien loin de celui trouvé ci-dessus.

Acide cyclo-butanol-1-dicarbonique-3-3



Pour avoir une nouvelle preuve de la présence dans cet acide-alcool des fonctions en position 1-4, je l'ai isolé à l'état de pureté et j'en ai dosé l'acidité.

On dissout, dans le moins possible d'eau, 14 gr. de sel de Ba bien cristallisé et on ajoute à la solution la quantité équivalente de SO_4H_2 . On abandonne au bain-marie tiède, jusqu'à ce que le précipité de SO_4Ba soit bien tombé et on s'arrange de manière à n'avoir ni excès de SO_4H_2 , ni excès de Ba, par addition de baryte ou de SO_4H_2 . Alors on filtre. Le filtrat est évaporé à sec et le résidu traité par l'eau, pour le faire cristalliser. Les cristaux sont lavés à l'éther et essorés.

Cristaux blancs, très fins. Fusion 125° . Solubles dans l'eau, presque insolubles dans les solvants organiques : éther, chloroforme, acétate d'éthyle.

Dosage de l'acidité en présence de phtaléine du phénol :

Acide = 0,1177. NaOH, T = 0,1459, 9 cm³ 8.

P.M. : trouvé 164,6.

Acide = 0,1773. NaOH, 14 cm³ 8.

P.M. : trouvé 164,2.

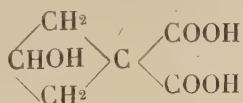
La théorie demande P.M. = 160.

Or, la lactone-acide a un poids moléculaire de 148. Il n'y a donc plus de doute à avoir : on a bien l'acide-alcool cherché.

Preuves stéréochimiques

On sait que chez les acides-alcools 1-2, 1-3, la lactonisation est très difficile à effectuer, tandis que chez les acides-alcools linéaires 1-4 elle a lieu même à la température ordinaire, ce qui empêche de les isoler. On a montré, par des considérations stéréochimiques, que dans une molécule d'acide-alcool 1-2 ou 1-3, les deux oxhydryles OH étaient à une distance l'un de l'autre supérieure à la longueur de l'arête du tétraèdre, $d = a \times 1,62$ pour les acides-alcools 1-2, $d = a \times 1,66$ pour les acides-alcools 1-3. Cette distance trop forte ne favorise pas la réaction des oxhydryles l'un sur l'autre. Au contraire, dans la molécule des acides-alcools 1-4, cette distance est réduite à $a \times 1,09$, et la lactonisation a lieu facilement.

Si on considère la formule



il semblerait à première vue que les deux oxhydryles placés en 1 et 4 devraient donner la liaison lactonique.

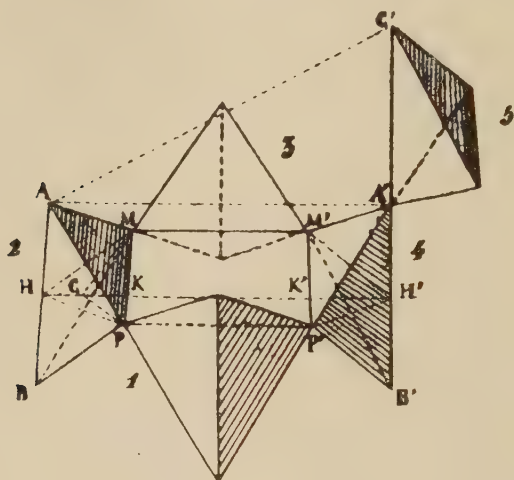
Nous allons démontrer que ces deux groupes sont, par suite de la présence d'un noyau tétraméthylénique, dans une position défavorable à la lactonisation. Pour cela, nous emploierons la méthode utilisée pour les acides-alcools linéaires, celle des tétraèdres réguliers.

Le noyau tétraméthylénique à quatre tétraèdres doit se présenter de la manière suivante :

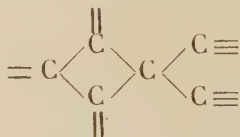
Chacun de ces quatre tétraèdres a une arête AB perpendiculaire au plan du tableau, de sorte que l'arête MP, qui lui est opposée, est horizontale. Le plan horizontal passant par MP contient le carbone, centre d'attraction du tétraèdre et deux des quatre valences de ce carbone : CM et CP.

Si on dispose sur le plan du tableau les quatre

tétraèdres ainsi posés perpendiculairement, de manière à ce que les deux valences horizontales de chacun, CM, CP, se joignent deux à deux, nous fermons la chaîne tétraméthylénique. Par raison de symétrie, ces valences devront faire entre elles le même angle et les arêtes horizontales MP des tétraèdres formeront un carré, MPM'P'.



Plaçons maintenant sur le tétraèdre 4 un autre tétraèdre 5, de telle manière que les valences de 4 et de 5 qui se rencontrent, soient en ligne droite. L'arête C'A' est dans le prolongement de l'arête A'B' et la droite C'A'B' est perpendiculaire au plan du tableau. En plaçant en B' un autre tétraèdre semblablement placé, on aurait la représentation de la formule plane



En A plaçons l'oxhydryle OH de l'alcool et en C' celui du groupement acide $\text{O} = \text{C} \cdot \text{OH}$, c'est-à-dire tous

les deux dans la position la plus favorable à une action mutuelle.

Calculons la distance $C'A$ qui les sépare.

AC' est l'hypoténuse du triangle rectangle $AC'A'$. La droite AA' est horizontale comme joignant les deux sommets de tétraèdre, posés sur leur arête AB et $A'B'$ perpendiculaire au plan horizontal, d'où

$$AC' = \sqrt{C'A'^2 + AA'^2}$$

Le plan horizontal passant par les arêtes $MPM'P'$ coupe les tétraèdres suivant un triangle isocèle, comme HMP et $H'M'P'$, de hauteur HK et HK' . L'horizontale AA' est donc égale à $2HK + MM'$.

Faisons l'arête des tétraèdres égale à 1. On a $C'A' = 1$ et $MM' = 1$. Reste à calculer HK en fonction de l'arête. $HK = \frac{\sqrt{2}}{2}$.

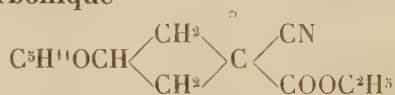
$$D'où, AC' = \sqrt{1 + \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2} = 2,613$$

On voit l'influence de la structure du noyau tétraméthylénique sur la distance des groupes en position 1-4.

Remarques sur la réfraction moléculaire des composés cyclo-butaniques

On a vu, au chap. I^{er}, art. II, que les deux éthers-oxydes qui y sont étudiés, présentent une exaltation moléculaire assez forte.

Un autre corps à chaîne cyclo-butanique, que j'ai préparé et dont la description n'est pas faite dans ce travail, a aussi une réfraction moléculaire anormale, le mononitrile de l'acide amyloxy-cyclo-butane-dicarbonique



D'où provient cette anomalie?

Il est bien connu que la présence du noyau tétraméthylénique dans une molécule provoque une exaltation de la réfraction moléculaire d'environ 0,46, à moins que la fixation d'une chaîne latérale sur ce noyau apporte un affaiblissement à son action exaltante. C'est ce que montre le tableau suivant :

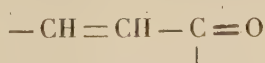
Noyau tétraméthylénique

	R. M. CALCULÉE	R. M. TROUVÉE	Exal.	RÉFÉRENCES
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-NH}_2$	21,91	22,28	0,37	Zelinsky, <i>D. ch. G.</i> , t. 40, p. 4746.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-OH}$	19,93	20,42	0,49	"
"	"	20,36	0,43	Demianoff et Dojarenko, <i>Journ. Soc. ph. ch. R.</i> , t. 39, p. 672.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C=O}$	18,48	18,97	0,49	Kijner, <i>Journ. Soc. ph. ch. R.</i> , t. 39, p. 922.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-CH}_2\text{OH}$	24,53	25,06	0,53	Demianoff, <i>D. ch. G.</i> , t. 40, p. 4959.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$	30,66	31,15	0,49	Zelinsky et Ujedinoïff, <i>D. ch. G.</i> , t. 46, p. 1093.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-COH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	33,85	33,94	0,09	Kijner, <i>Journ. Soc. ph. ch. R.</i> , t. 37, p. 509.
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-CBr} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	40,09	33,9	—0,19	"
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C=C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	31,86	32,04	0,18	"
$\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH-COH} \begin{smallmatrix} \diagup \text{C}^2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}^2\text{H}_5 \end{smallmatrix}$	42,95	42,78	—0,17	Kijner et Amosoff, <i>J. Soc. ph. ch. R.</i> , t. 37, p. 517.

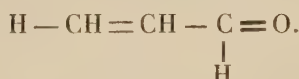
Mais il est une autre cause d'exaltation : l'existence de liaisons doubles conjuguées,



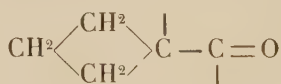
Un des groupes à liaisons doubles $— CH = CH —$ peut être remplacé par un groupe différent possédant aussi une liaison double, comme $— C = O$. On a alors le système



qui apporte lui aussi perturbation. Ainsi l'acroléine a une forte exaltation moléculaire,



Si on considère le noyau tétraméthylénique, cause par lui-même d'exaltation, comme faisant le même effet qu'une double liaison, le système

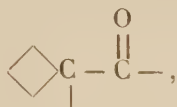


sera analogue au système



et ainsi sera expliquée l'exaltation que nous avons remarquée.

Voici les corps possédant le système



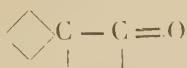
que j'ai trouvés et ceux que j'ai préparés.



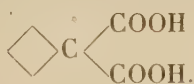
**Noyau tétraméthylénique
conjugué avec double liaison**

	R. M. CALCULÉE	R. M. TROUVÉE	Exal.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH}_2$	41,19	41,76	0,57	Demianoff et Doja- renko, <i>D. ch. G.</i> , t. 40, p. 2594.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH}_2$	45,64	46,53	0,89	Demianoff. <i>Journ.</i> <i>S. ph. ch. R.</i> , t. 42, p. 867.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	24,62	25,13	0,57	Bruhl, <i>D. ch. G.</i> , t. 32, p. 1225.
$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$	74,22	75	0,78	Blanchard.
$\text{CH}^3\text{OCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5 \end{array}$	55,75	56,42	0,67	»
$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$	49,36	50,21	0,85	»
$\text{C}^5\text{H}^{11}\text{OCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \\ \text{CH}_2 \diagdown \end{array} \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CN} \end{array}$	63,29	64,06	0,77	»

Le premier et le troisième corps ont une exaltation notablement inférieure à celle des autres. D'où vient cette différence ? Il est peut-être prématuré d'en chercher une explication. Les composés tétraméthyléniques possédant le groupement à double liaison,



sont peu nombreux. En plus de ceux donnés dans ce tableau, il y a l'acide cyclo-butane-dicarbonique,



Malgré toutes mes recherches, je n'ai pas trouvé trace des constantes qui m'auraient permis de calculer sa fraction moléculaire.

~~~~~

## RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

---

Dans les préliminaires, j'ai montré que dans l'action des hydracides sur la glycérine le rendement en dihalohydrines symétriques est notablement amélioré et le temps de la réaction diminué, par addition d'une petite quantité de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

Cette action catalytique de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (première partie) a ensuite été utilisée pour additionner des alcools à l'épichlorhydrine. J'ai trouvé en outre que, pour additionner les hydracides aux dérivés de l'oxyde d'éthylène, il était inutile de les faire réagir à l'état fumant.

Continuant à étudier le pouvoir additionnel de ces oxydes, j'ai employé les éthers méthyliques halogénés : ils s'y ajoutent très facilement en présence d'une trace de catalyseur, comme  $\text{HgCl}^2$ . Ainsi a été produite une classe de corps très peu connus, les formals mixtes, dont l'emploi est précieux pour bloquer une fonction alcool : ces formals, comme les symétriques, s'hydrolysent en effet facilement par l'eau acidulée.

Dans la deuxième partie, j'ai donné la préparation des éthers-oxydes, soit mixtes, soit symétriques, des halohydrines symétriques. Ces composés, sauf un seul, n'avaient pas encore été faits : j'ai démontré que la fonction éther-oxyde donnait aux halogènes voisins une inaptitude réactionnelle remarquable.

Enfin dans la troisième partie, ces éthers-oxydes

et les formals mixtes ont été condensés avec le malonate d'éthyle. De là est sortie une nouvelle série du cyclo-butane, possédant la fonction alcool et la fonction acide en position 1 et 4. Le noyau cyclobutanique apporte donc un empêchement stérique à l'action de la fonction acide sur la fonction alcool.



## CORPS NOUVEAUX PRÉPARÉS

---

Epiméthylène.  
Bromométhylène.  
Iodométhylène.

### *Formals mixtes*

Méthyl-dichloro-1-3. isopropylformal.  
Ethyl-dichloro-1-3. isopropylformal.  
Amyl-dichloro-1-3. isopropylformal.  
Ethyl-chlorobromo-1-3. isopropylformal.  
Amyl-chlorobromo-1-3. isopropylformal.  
Ethyl-chloroiodo-1-3. isopropylformal.  
Méthyl-amyl-oxy-chloro-1-3. isopropylformal.

### *Formals symétriques*

Formal de l'alcool isopropylique chlorobromé-1-3.  
Formal de l'alcool isopropylique chloroiodé-1-3.  
Formal de l'alcool isopropylique dibromé-1-3.

### *Ethers-oxydes mixtes*

Oxyde de monochlorhydrine et de chlorométhylène.  
Oxyde d'épichlorhydrine et de chlorométhylène.  
Chloro-diméthoxy-1-3. propane.  
Dichloro-1-3. méthoxy-propane.

Dichloro-1-3. éthoxy-propane.  
Dichloro-1-3. propyloxy-propane.  
Chlorobromo-1-3. méthoxy-propane.  
Chlorobromo-1-3. propyloxy-propane.  
Chloroiodo-1-3. éthoxy-propane.  
Chloroiodo-1-3. propyloxy-propane.  
Dibromo-1-3. éthoxy-propane.  
Dibromo-1-3. propyloxy-propane.  
Dibromo-1-3. amyloxypropane.

*Ethers-oxydes symétriques*

Ether de la dichlorhydrine.  
Ether de la chlorobromhydrine.  
Ether du méthoxy-2. dichloro-1-3. isopropane.

*Ethers-oxydes méthyliques halogénés.*

Bromométhoxy-éthane.  
Iodométhoxy-éthane.  
Chlorométhoxy-dichloro-1-3. propane.  
Chlorométhoxy-chlorobromo-1-3. propane.  
Chlorométhoxy-chloroiodo-1-3. propane.  
Chlorométhoxy-dibromo-1-3. propane.  
Bromométhoxy-dichloro-1-3. propane.  
Bromométhoxy-chlorobromo-1-3. propane.  
Iodométhoxy-dichloro-1-3. propane.  
Dichlorométhoxy-1-2. chloropropane.  
Dibromométhoxy-1-2. chloropropane.

*p-Toluène-sulfonates*

*p*-Toluène-sulfonate de dichlorhydrine.  
*p*-Toluène-sulfonate de chlorobromhydrine.  
*p*-Toluène-sulfonate de chlorométhylène.

*Sulfates d'alcools*

Chlorosulfate de dichlorhydrine.  
Sulfate acide de dichlorhydrine.  
Sulfate de soude et de dichlorhydrine.  
Sulfate de soude et de chlorobromhydrine.

*Dérivés du malonate d'éthyle*

Chloro-1-méthoxy-2-butane dicarbonate d'éthyle-4-4.  
Chloro-1-bromo-4-méthoxy-2-butane dicarbonate d'éthyle-4-4.  
Méthoxy-1-cyclo-butane dicarbonate d'éthyle-3-3.  
Amyloxy-1-cyclo-butane dicarbonate d'éthyle-3-3.  
Acide amyloxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Dichlorure de l'acide amyloxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Diamide de l'acide amyloxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Dianilide de l'acide amyloxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Acide amyloxy-1-cyclo-butane barbiturique.  
Acide amyloxy-1-cyclo-butane carbonique-3.  
Amide de l'acide amyloxy-1-cyclo-butane carbonique-3.  
Formal amylique de l'oxy-1-cyclo-butane dicarbonate de cuivre-3-3.  
Formal amylique de l'oxy-1-cyclo-butane dicarbonate d'éthyle-3-3.  
Formal amylique de l'acide oxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Acide oxy-1-cyclo-butane dicarbonique-3-3.  
Oxy-1-cyclo-butane dicarbonate de Baryum-3.

(*Faculté libre des Sciences, Angers.*)





# DEUXIÈME THÈSE

---

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

*La Réfraction moléculaire*

---

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 29 Janvier 1930.

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*  
Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Paris, le 29 Janvier 1930.

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*  
S. CHARLETY.



IMPRIMERIE VAGNER  
3, RUE DU MANÈGE, 3  
== NANCY ==



